



Pro gradu -tutkielma
Materiaalitutkimuksen maisteriohjelma
Fysiikka

Kobolttiyhdisteiden hapetustilan määrittämenetelmät röntgenabsorptiospektristä

Emmi Tikkanen

21.1.2020

Ohjaaja(t): Simo Huotari

Tarkastaja(t): Simo Huotari
René Bes

HELSINGIN YLIOPISTO
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA
PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2a)
00014 Helsingin yliopisto

Tiedekunta — Fakultet — Faculty		Koulutusohjelma — Utbildningsprogram — Degree programme	
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Materiaalitutkimuksen maisteriohjelma	
Tekijä — Författare — Author		Fysiikka	
Emmi Tikkanen			
Työn nimi — Arbetets titel — Title			
Kobolttiyhdisteiden hapetustilan määrittymenetelmät röntgenabsorptiospektristä			
Työn laji — Arbetets art — Level	Aika — Datum — Month and year	Sivumäärä — Sidantal — Number of pages	
Pro gradu -tutkielma	21.1.2020	39	
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Röntgenabsorptiospektroskopia (X-ray absorption spectroscopy, XAS) kuvaa röntgensäteilyn absorboitumistodennäköisyyttä tutkittavaan materiaaliin röntgenfotonien energian funktiona. XAS-spektroskopiaa hyödynnetään monilla tieteenaloilla kuten fysiikassa, materiaalitutkimuksessa, kemiassa ja biologiassa. Menetelmällä saadaan yksityiskohtaista tietoa valitun alkuaineen ympäristöstä ja materiaalin rakenteesta atomitasolla. Kun röntgenfotonin energia vastaa tutkittavan atomin sidosenergiaa, absorptio kasvaa jyrkästi. Tämän nousun eli absorptioreunan paikkaa ei ole yksiselitteisesti määritetty, vaan kirjallisuudessa esiintyy yhä toisistaan poikkeavia menetelmiä absorptioreunan paikan määrittämiseen XAS-spektristä.</p> <p>Tutkielmassa hyödynnetään XANES-spektroskopiaa (X-ray Absorption Near Edge Structure), joka kuvaa absorptioreunan läheistä aluetta XAS-spektrissä, ja keskitytään kobolttin K-kuoren XANES-spektroskopiaan. Työssä tutkitaan absorptioreunan paikan eri määrittymenetelmiä kobolttioksidien CoO, Co_2O_3, Co_3O_4 ja LiCoO_2 XANES-spektreistä. Käytetyt reunan määrittymenetelmät ovat 1) absorptioreunan puolivälikorkeutta vastaavan energian etsiminen, 2) keskiarvon laskeminen niistä energioista, joilla reunan korkeus saavuttaa 20% ja 80% maksimiabsorptiosta, 3) reunan ensimmäisen käännepisteen etsiminen ja 4) reunan jyrkimmän käännepisteen etsiminen.</p> <p>Tutkielman kirjallisuuskatsauksessa käsitellään röntgenabsorptiospektroskopiaa keskittyen XANES-spektroskopiaan. Kirjallisuuskatsauksessa esitellään eri menetelmiä absorptioreunan määrittämiseen. Kokeellisessa osiossa mitataan kobolttioksidien spektrit ja verrataan eri menetelmillä määritettyjä absorptioreunojen paikkoja tunnettuihin hapetustiloihin ja pyritään etsimään lineaarista riippuvuutta reunan paikan ja hapetustilan välille. Pienin epätarkkuus, noin 10%, suoran sovituksessa saatiin hapetustilojen ja jyrkimmän käännepisteen menetelmällä määritettyjen reunan paikkojen välille. Tällä menetelmällä sovituspuoran kulmakerroin oli myös suurin, joten voidaan todeta tämän menetelmän herkkyyden olevan suurin. Toisaalta kulmakerroin poikkeaa myös selvästi muilla menetelmillä määritetyistä kulmakertoimista.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords			
Röntgenabsorptiospektroskopia, XANES, Hapetustila, Koboltti			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Additional information			

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Röntgenabsorptiospektroskopia	3
2.1	Röntgensäteily ja valosähköinen absorptio	3
2.2	XAFS-spektrin synty	5
2.3	Spektrin mittaus	6
2.4	Spektrin eri alueet	7
2.5	EXAFS-alue	8
2.6	XANES-alue	9
2.6.1	Hapetustila	10
2.6.2	Esireuna-alue	10
2.7	Synkrotronisäteily	11
2.8	Kobolttiyhdisteiden rakenteet	11
2.9	Reunan paikan määrittäminen XANES-spektristä	12
3	Koejärjestely	15
3.1	Näytteiden valmistus	15
3.1.1	Näytteen massan optimointi	15
3.1.2	Valmistus	16
3.2	XAS-laitteisto	18
3.2.1	Röntgenputki	20
3.2.2	Monokromaattori	20
3.2.3	Mittausten kulku	20
3.3	Ilmaisinjärjestelmän hukka-aika	21
3.3.1	Tuokeilmaisina	22
3.3.2	Hukka-aikamäärittäminen	22
4	Tulokset ja pohdinta	27
4.1	Tulosten käsittely	27
4.2	Spektrit	29
4.3	Reunan paikan määrittäminen eri menetelmillä	29

4.4	Reunan paikan riippuvuus hapetustilasta	32
5	Johtopäätökset	34
	Kirjallisuutta	36
	Liite A Liitteet	

Lyhenneluettelo

A	Atomimassa
A_{Levy}	Aluslevyn aukon pinta-ala
BN	Boorinitridi
c	Valonnopeus
d	kidehilatasojen välinen etäisyys
E	Röntgenfotonin energia
eV	Elektronivoltti
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
$f(k)$	Atomin amplitudi
h	Planckin vakio
I	Näytteen läpäisseen säteilyn intensiteetti
I_0	Näytteeseen saapuvan säteilyn intensiteetti
k	Aaltovektori
L	Naapuriatomien lukumäärä
M	Ilmaisimen mitattu laskentataajuus
$M_{Näyte}$	Näytteen massa
m_e	Elektronin massa
n	Aallonpituuden monikerta
N	Ilmaisimen todellinen laskentataajuus
N_A	Avogadron vakio
R	Atomien välinen etäisyys
x	Näytteen paksuus
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
Å	Ångström
Z	Järjestysluku
$\delta(k)$	Vaihesiirto
θ_B	Braggin kulma
λ	Säteilyn aallonpituus
μ	Absorptiokerroin
μ_0	Absorptiokerroin ilman sirontavuorovaikutuksia
$\Delta\mu$	Mitattu muutos absorptiossa
ν	Säteilyn värähtelytaajuus
ρ	Näytteen tiheys
σ^2	Atomien välisen etäisyyden epätarkkuus
σ_{teoria}	Normaalijakauman keskihajonta
τ	Ilmaisimen hukka-aika

1. Johdanto

Litiumioniakut ovat yleistyneet elektroniikassa 1990-luvulta lähtien ja niitä käytetään lukuisissa sovelluksissa pienelektroniikasta sähköautoihin. Litiumioniakkujen etuna on korkea energiatiheys verrattuna perinteisiin akkuteknologioihin. Energiatihedyn ansiosta akuista voidaan tehdä entistä kevyempiä ja pidempikestoisia. Litiumioniakkujen kehityskohteita ovat esimerkiksi niiden turvallisuus ja latausnopeus, jolloin tarvitaan yksityiskohtaista tietoa hapetus- ja pelkistysreaktiosta elektrodien ja elektrolyytin rajapinnassa. (Goodenough and Park, 2013)

XAFS-spektroskopiolla (X-ray Absorption Fine Structure) saadaan yksityiskohtaista tietoa materiaalin rakenteesta atomitasolla. XAFS-spektroskopia perustuu röntgensäteilyn valosähköiseen absorptioon. Tietyn valitun alkuaineen ympäristöstä saadaan tietoa sen naapuriatomeista ja sidospituuksista. Menetelmän etuna on, että sillä voidaan tutkia kiteisten materiaalien lisäksi epäjärjestäytyneitä materiaaleja kuten amorfisia systeemejä, liuoksia, metalloproteiineja ja kaasuja. Menetelmää voidaan teoriassa soveltaa mille tahansa alkuaineelle. Menetelmää hyödynnetäänkin useilla tieteenaloilla kuten fysiikassa, kemiassa, biologiassa, lääketieteessä, ympäristötieteissä ja geologiassa. (Newville, 2004)

XAFS-spektri kuvaa materiaalin todennäköisyyttä absorboida röntgenfotoni. Spektri jaetaan tyypillisesti kahteen osaan: XANES- (X-ray Absorption Near Edge Structure) ja EXAFS-alueisiin (Extended X-ray Absorption Fine Structure). XANES-menetelmä on herkkä mittaamaan tutkittavan alkuaineen hapetustilaa yhdisteessä. EXAFS-menetelmällä saadaan tietoa atomien välisistä sidospituuksista ja naapuriatomeista. Tässä työssä keskitytään XANES-spektroskopiaan.

XANES-menetelmä mahdollistaa myös reaaliaikaisen hapetustilan muutoksen seuraamisen. Tätä hyödynnetään esimerkiksi litiumioniakututkimuksessa. Akkuja ladattaessa akkumateriaalin sisältämän siirtymämetallin hapetustila muuttuu, jolloin XANES:in avulla saadaan kvantitatiivista tietoa litiumionien liikkeestä katodin ja anodin välillä akun latautuessa ja purkautuessa. (Nowack et al., 2016)

Reunan paikan määrittämisessä on kuitenkin kirjallisuudessa eroja (Cramer and Hodgson, 2007). Tämän tutkielman tarkoituksena on esitellä ja arvioida eri reunan paikan määrittäysmenetelmiä. Tutkielmaan on valittu kirjallisuudessa yleisimmin käytetyt reunan määrittäysmenetelmät: 1) absorptioreunan puolivälikorkeutta vastaavan energian etsimi-

nen, 2) keskiarvon laskeminen niistä energioista, joilla reunan korkeus saavuttaa 20% ja 80% maksimiabsorptiosta, 3) reunan ensimmäisen käännepisteen etsiminen ja 4) reunan jyrkimmän käännepisteen etsiminen.

Luvussa 2 esitellään XAFS-spektroskopiaa ja reunan paikan määrittelyn haasteita. Työssä tutkitaan hapetustilaltaan eriävien kobolttioksidien XANES-spektrejä. Kobolttiyhdisteitä käytetään yleisesti litiumioniakkujen katodimateriaalina. Luvussa 3 selostetaan näytteiden valmistus ja spektrien mittaus. Myös ilmaisinjärjestelmän hukka-aika määritetään. Luvussa 4 esitellään mitatut spektrit ja määritetään absorptioreunan paikat neljällä eri menetelmällä. Luvussa 5 esitetään johtopäätökset ja ehdotus parhaasta menetelmästä.

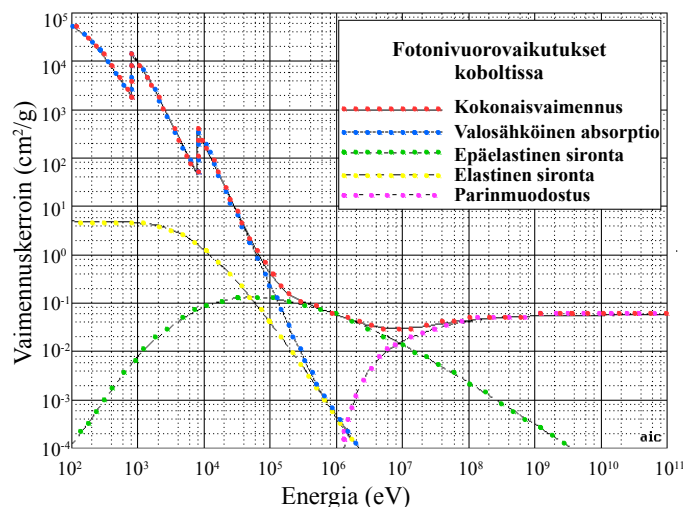
2. Röntgenabsorptiospektroskopia

2.1 Röntgensäteily ja valosähköinen absorptio

Röntgensäteily on ionisoivaa sähkömagneettista säteilyä, joka syntyy atomin elektronien viritystilojen purkautuessa. Fysiikassa röntgensäteilyä kuvaillaan fotonien eli säteilykvanttien energian avulla. Fotonin energian E ja säteilyn aallonpituuden λ välinen yhteys on seuraava:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.1)$$

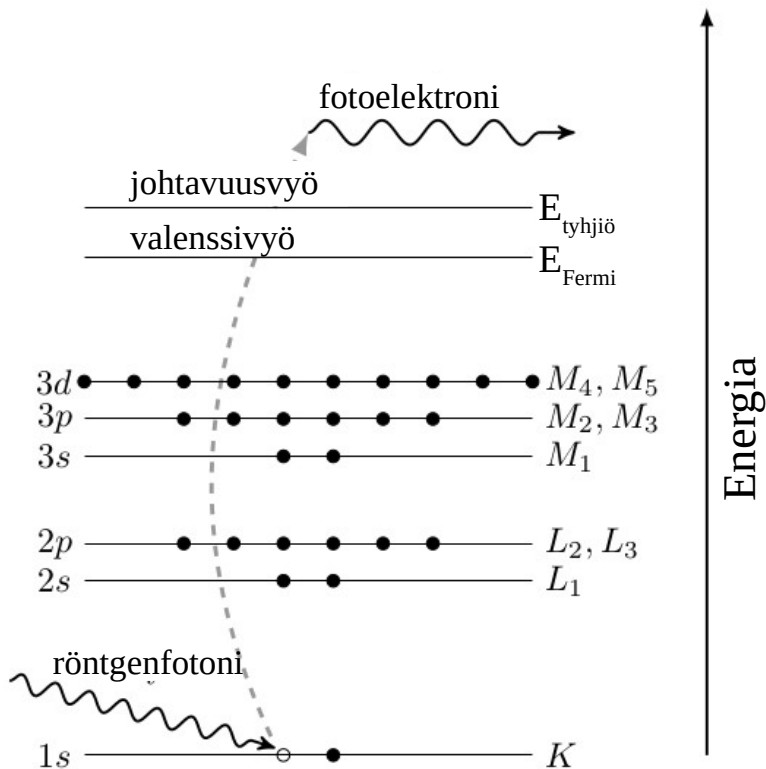
jossa ν on säteilyn värähtelytaajuus ja h on Planckin vakio ja c on valonnopeus.



Kuva 2.1: Koboltin ja fotonin välisen vuorovaikutuksen todennäköisyys fotonin energian funktiona. Dominoiva vuorovaikutus riippuu säteilyn energiasta ja materiaalin järjestysluvusta. XAFS-spektroskopiassa merkittävä vuorovaikutus on valosähköinen absorptio (Advanced Energy Technology Group, University of California San Diego, 2017).

Röntgensäteily vuorovaikuttaa materiaalin kanssa pääasiallisesti kolmella eri tavalla: valosähköisellä absorptiolla, elastisella sironnalla ja epäelastisella sironnalla. Kuvan 2.1 mukaisesti hyvin suurilla fotonin energioilla parinmuodostus on lisäksi mahdollinen. Parinmuodostuksessa röntgensäteilyn vuorovaikuttaessa aineen kanssa syntyy elektroni-

positronipari. Valosähköinen absorptio on dominoiva vuorovaikutus röntgensäteilyn fotonien energia-alueen alkupuolella ja erityisesti suuremmilla järjestyslukuilla. Dominoiva vuorovaikutus riippuu fotonin energian lisäksi tutkittavan alkuaineen järjestysluvusta. Kuvasta 2.1 nähdään, että se on ainoa merkittävä vuorovaikutus XAFS-menetelmän energia-alueella.



Kuva 2.2: Valosähköisessä absorptiossa saapuva röntgenfotoni irrottaa sisäkuoren elektronin. Irronnutta elektronia kutsutaan fotoelektroniksi. Kuvan tapauksessa elektroni irtoaa kokonaan atomista, mutta myös virittyminen sidotuille tiloille on mahdollista (Newville, 2004).

Valosähköisessä absorptiossa saapuvan röntgenfotonin energia voi riittää irrottamaan tai virittämään atomin sisäkuoren elektronin. Valosähköinen ilmiö on havainnollistettu kuvassa 2.2. Energian ollessa elektronin sidosenergian suuruinen elektroni irtoaa sidotulta tilalta ja irronnutta elektronia kutsutaan fotoelektroniksi. Tällöin absorptiossa havaitaan jyrkkä nousu, jota kutsutaan absorptioreunaksi tai absorptiorajaksi.

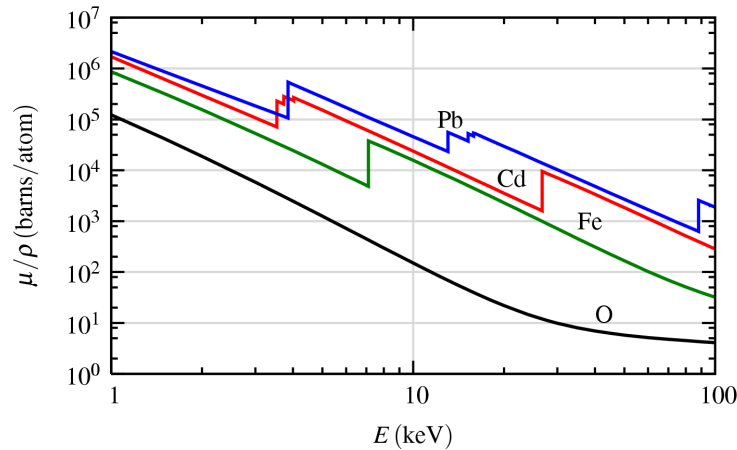
Absorptiotodennäköisyyttä kuvaava absorptiokerroin μ pienenee nopeasti saapuvan röntgenfotonin energian kasvaessa kaavan 2.2 mukaisesti. Kaukana absorptioreunoista absorptiokerrointa μ voidaan kuvailla approksimatiivisesti:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}, \quad (2.2)$$

jossa ρ on näytteen tiheys, Z on näytteen järjestysluku, A on näytteen atomimassa ja E on röntgenfotonin energia. Suuremmilla fotonin energioilla röntgensäteily on läpitunkevampaa. Absorptiotodennäköisyys riippuu voimakkaasti myös absorboivan atomin järjestysluvusta. Absorptiokertoimen käyttäytymistä energian funktiona on havainnollistettu kuvassa 2.3. Pystyakselilla oleva absorptio kuvaa absorption todennäköisyyttä, jota ilmaisee vaikutusala (engl. cross section)

$$\sigma = (\mu/\rho)A/N_A, \quad (2.3)$$

jossa N_A on Avogadron vakio ja A on atomimassa. (Newville, 2004)



Kuva 2.3: Lyijyn, kadmiumin, raudan ja hapen absorptiotodennäköisyyttä kuvaava vaikutusala μ/ρ energian E funktiona. Äkilliset nousut absorptiossa vastaavat energioita, joilla materiaali absorboi röntgenfotonin (Newville, 2004).

Kuvan 2.3 energiavälillä 1–100 keV hapella ei ole absorptioreunaa, sillä hapen elektronien sidosenergiat ovat 543,1 eV ja 41,6 eV, joista ensimmäinen vastaa 1s-orbitaalin elektronia ja toinen 2s-orbitaalia. K-kuoren eli 1s-orbitaalin elektroneilla on suurin sidosenergia. Kuvassa raudalla nähdään vain yksi absorptioreuna, joka vastaa sen K-kuoren sidosenergiaa 7112 eV. Lyijyllä nähdään kuvassa K-kuoren elektronin aiheuttama nousu energialla 88 005 eV ja lisäksi L_1 -kuoren, L_2 -kuoren ja L_3 -kuoren elektronien kontribuutiot samalla absorptioreunalla kohdissa 15 861 eV, 15 200 eV ja 13 035 eV. Kuvassa näkyy yhtenä absorptioreunana kolme lyijyn M-kuoren elektronin energiaa, jotka ovat hyvin lähellä toisiaan. (Thompson, 2001)

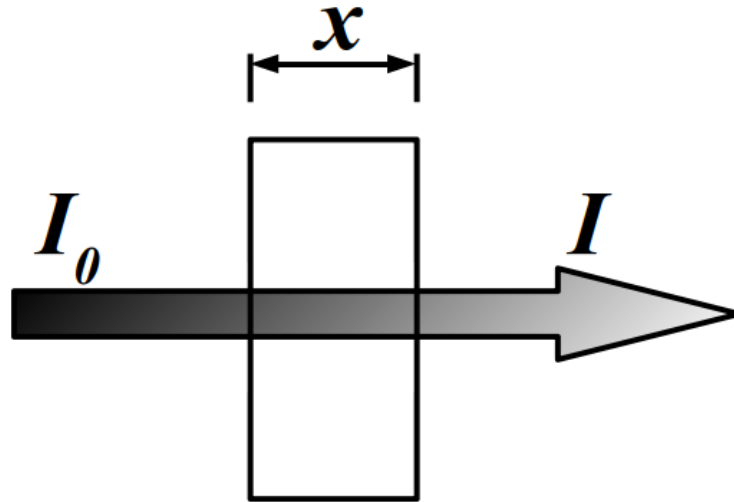
2.2 XAFS-spektrin synty

Nimityksiä XAFS ja XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) käytetään lähes synonyymeinä, vaikka XAFS viittaaakin selkeämmin absorptioreunan läheisen hienorakenteen tutkimiseen spektristä. Jotta absorptio ylipäättään voi tapahtua, täytyy fotoelektronille löytyä

vapaa tila. Vapaa tila on kvantttila, jolla on täsmälleen oikea energia ja liikemäärämomentti. Jos tällaista vapaata tilaa ei ole, absorptiota ei tapahdu. Jotta voidaan puhua XAFS-spektroskopiasta, tulee absorboivaa atomia ympäröivät naapuriatomit ottaa huomioon. Irronnut fotoelektroni siroaa naapuriatomien elektroneista ja se voi palata absorboivaan atomiin. Naapuriatomeista siroonnut fotoelektroni vaikuttaa palatessaan absorptiokertoimeen, joka riippuu vapaiden tilojen olemassaolosta. Teoreettinen kuvaus perustuu kahden kvantttilan väliseen siirtymään, jossa alkutilassa on röntgenfotoni ja sisäkuoren elektroni ja lopputilassa on elektronin jättämä aukko ja fotoelektroni. (Newville, 2004)

Kun elektroni irtoaa elektronikuorelta, jää sen paikalle kuoriaukko. Kuoriaukolla on äärellinen elinaika, joka aiheuttaa spektriin elinaikalevenemän, koska se vaikuttaa tarkkuuteen, jolla sidosenergia voidaan määrittää. Efektiivisesti tämä tarkkuusrajoite on sama fotoelektronin energiaa mitatessa. (Hämäläinen et al., 1993)

2.3 Spektrin mittaus



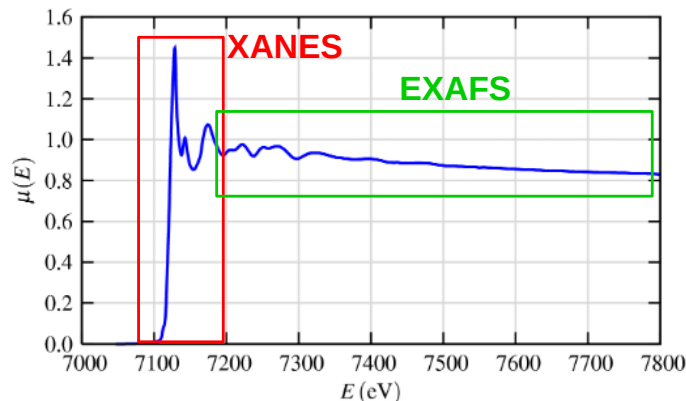
Kuva 2.4: Saapuvan röntgensäteilyn intensiteetti I_0 pienenee Beer-Lambertin lain mukaisesti, kun osa säteilystä absorboituu näytteeseen, jonka paksuus on x . Näytteen läpäisseen säteilyn intensiteetti on I .

Röntgenabsorptiospektri saadaan mittaamalla näytteeseen saapuvan säteilyn intensiteetti I_0 ja näytteen läpäisseen säteilyn intensiteetti I . Vaimenemista on havainnollistettu kuvassa 2.4. Beer-Lambertin laki kuvaa säteilyn vaimenemista näytteessä:

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)x}, \quad (2.4)$$

jossa x on näytteen paksuus ja $\mu(E)$ on lineaarinen absorptiokerroin energian E funktiona.

2.4 Spektrin eri alueet

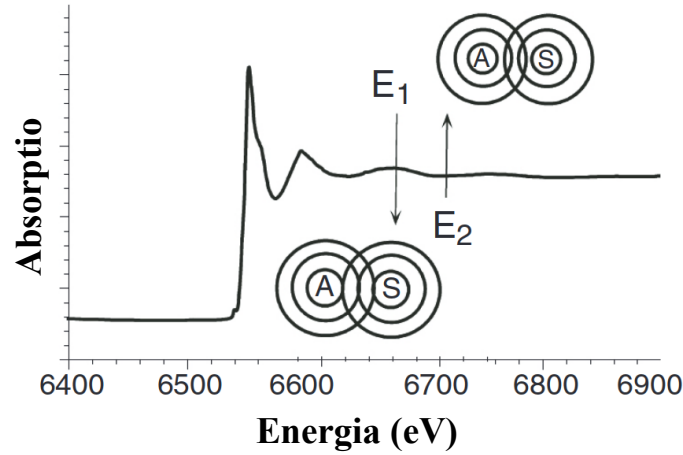


Kuva 2.5: Rautaoksidin (FeO) XAFS-spektri. XAFS-spektri jaetaan tyypillisesti XANES- ja EXAFS-alueisiin (Newville, 2004).

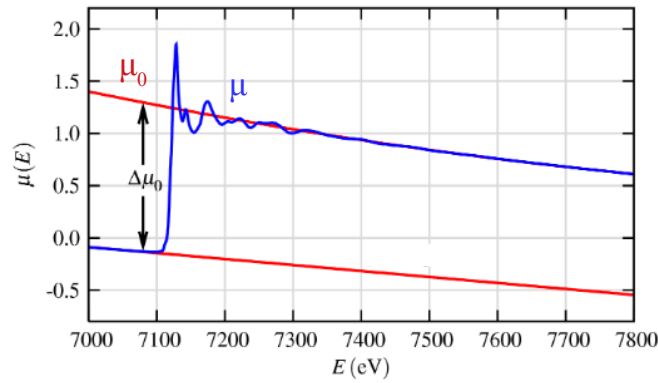
Kun kuvan 2.3 absorptioreunat otetaan lähempään tarkasteluun, näkyvät reunalla alkuaineesta ja yhdisteestä riippuvat muodot ja oskillaatiot. Kuvassa 2.5 on esimerkiksi FeO:n absorptiospektri. XAFS-spektri jaetaan tyypillisesti kahteen osaan: XANES- ja EXAFS-alueisiin kuvan 2.5 esittämällä tavalla. XANES-alue sisältää absorptioreunan ja noin 30 eV:a spektrin oskillaatioita reunaa suuremmilla energioilla, jonka jälkeen voidaan puhua EXAFS-alueesta (Newville, 2004). XANES ja EXAFS perustuvat samaan fysikaaliseen periaatteeseen, joten niiden välinen raja ei ole tarkkaan määritelty. Reunan läheisyydessä fotoelektronilla on alhainen liike-energia ja siten myös pidempi keskimääräinen vapaa matka.

XANES- ja EXAFS-alueiden analyysit poikkeavat toisistaan suuresti. Spektrin EXAFS-alueesta saadaan tietoa osiossa 2.5 esitetyllä EXAFS-kaavalla. Aiemmin XANES-alueen tulkinta on ollut EXAFS-alueen tulkintaan verrattuna kvalitatiivisempaa, koska XANES-alueeseen ei voida soveltaa vastaavanlaista kaavaa johtuen XANES-alueen monimutkaisesta syntytavasta. XANES-alueen kvantitatiivinen tulkinta on kehittynyt viime vuosien aikana suuresti. Fotoelektronin alhaisesta liike-energiasta johtuen XANES-alue on herkempi pidemmän välimatkan absorboivan atomin ja sirottavan atomin välisille vuorovaikutuksille. Useampia sirontareittejä on huomioitava. Tämä herkkyys moninkertaiselle sironnalle on toki myös etu, koska spektriin tallentuu tietoa absorboivan atomin ympäristön kolmiulotteisesta rakenteesta. (Penner-Hahn, 2005)

2.5 EXAFS-alue



Kuva 2.6: EXAFS-alueen oskillaatioissa paikallinen maksimi vastaa tilannetta, jossa absorboivan atomin (A) ja sirottavan atomin (S) aallot ovat samassa vaiheessa vahvistaen toisiaan ja minimi tilannetta, jossa aallot ovat eri vaiheissa (Penner-Hahn, 2005).



Kuva 2.7: EXAFS-funktio määritellään $\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\mu_0}$ (Newville, 2004).

EXAFS-alue on herkkä absorboivan atomin ympärillä vallitsevan elektronitiheyden radiaaliselle jakaumalle. EXAFS-analyysistä saadaan selville absorboivan atomin sidospituudet ja koordinaatioluku (Penner-Hahn, 2005). EXAFS-alueella fotoelektronin energia on suuri, jolloin sen aallonpituus on merkittävästi pienempi kuin atomien väliset sidospituudet. Tällöin takaisinsironta on mitätöntä ja yksinkertainen sironta on hallitseva. (Jiang and Ellis, 1996)

EXAFS-alueen oskillaatioiden synty on esitetty kuvassa 2.6. Absorboivan atomin (A) fotoelektroni on kuvattu sitä ympäröivinä aaltolina, joiden de Broglie -aallonpituus vastaa ympyröiden väliä. Fotoelektroni siroaa ympäröivistä atomeista, jotka on yksinkertaistettu yhdeksi sirottavaksi atomiksi S. Kun lähtevät ja takaisinsironneet aallot ovat samassa vaiheessa energialla E_1 , havaitaan paikallinen maksimi. Kun aallot ovat eri vaiheissa energialla E_2 , ne heikentävät toisiaan (Penner-Hahn, 2005). Aaltovektori k määritellään seuraavasti:

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e(E - E_0)}, \quad (2.5)$$

jossa m_e on elektronin massa, E_0 on absorptioreuna ja h on Planckin vakio.

EXAFS-menetelmässä halutaan tutkia absorptioreunaa korkeampien energioiden oskillaatioita. EXAFS-funktio määritellään seuraavasti:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\mu_0}, \quad (2.6)$$

jossa μ on mitattu absorptiokerroin, μ_0 on absorptiokerroin ilman sirontavuorovaikutuksia ja $\Delta\mu_0$ on mitattu muutos absorptiossa reunan kohdalla. Näitä on havainnollistettu kuvassa 2.7. EXAFS-yhtälö saadaan muotoon

$$\chi(k) = \sum_j \frac{L_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma^2}}{kR_j^2} \sin(2kR_j + \delta(k)), \quad (2.7)$$

jossa j on atomin indeksi ja $f(k)$, $\delta(k)$ ja L kuvastavat naapuriatomien amplitudia, vaihesiirtoa ja lukumäärää. R on atomien välinen etäisyys ja σ^2 on atomien välisen etäisyyden epätarkkuus, joka aiheutuu lämpöliikkeestä. Esimerkiksi FEFF- ja GNXAS-ohjelmilla saadaan nykyisin myös amplitudi $f(k)$ ja vaihesiirto $\delta(k)$ määritettyä tarkasti. (Newville, 2004)

2.6 XANES-alue

EXAFS-kaava ei toimi pienillä aaltovektorin k arvoilla johtuen $1/k$ -termistä, eikä XANES-alueen tulkinta siksi ole yhtä suoraviivainen. Kuitenkin absorptioreunan ympäristön yksityiskohdat sisältävät suuren määrän tietoa absorboivaa atomia ympäröivästä rakenteesta. XANES-alue on herkkä absorboivan atomin hapetustilalle ja ympäröivälle geometrialle. (Penner-Hahn, 2005)

XANES-alueella fotoelektronin aallonpituus on samaa suuruusluokkaa sidospituuksien kanssa, jolloin moninkertainen sironta täytyy huomioida. Moninkertaisessa sironnassa fotoelektroni siroaa useammasta kuin yhdestä atomista ennen kuin se palaa absorboivaan

atomiin. Sopivalla teoreettisella tulkinnalla jokainen XANES-alueen muoto voidaan tulkitella paikallisen geometrian ja paikallisen elektronirakenteen suhteen. XANES-alueen tulkintaa helpottaa myös korkea signaali-kohinasuhde EXAFS-alueeseen verrattuna. (Jiang and Ellis, 1996)

2.6.1 Hapetustila

Atomin hapetustilaa tai hapetuslukua voidaan ehkä parhaiten kuvailla atomin kuvitteellisena varauksena. Elektronegatiivisempi atomi sitoo elektronit vahvemmin atomien välisissä sidoksissa. Tässä työssä tutkittavien kobolttioksidien hapetustilat tunnetaan ja usein näitä käytetäänkin referenssinäytteinä. Koboltin, kuten muidenkin puhtaiden alkuaineiden, hapetusluku on nolla. Koboltin hapetusluku on kaksi CoO :ssa, koska koboltti-atomit yhdistyy yhden happiatomin kanssa, joka tarvitsee kaksi elektronia lisää saavuttaakseen oktettiläisyyden. Jos koboltti muodostaa ionisidoksen hapen kanssa, se luovuttaa kaksi elektronia hapelle. Sen kuvitteellinen varaus on siis $+2$. Co_2O_3 :n hapetusluku on kolme ja Co_3O_4 :ssa esiintyy kobolttia hapetusluvuilla kaksi ja kolme. LiCoO_2 :ssa koboltin hapetusluku on myös kolme.

2.6.2 Esireuna-alue

Absorptioreunaa edeltävää aluetta kutsutaan esireuna-alueeksi (engl. pre-edge region). Joillakin 3d-siirtymämetalleilla on havaittavissa selkeä piikki esireuna-alueella johtuen fotoelektronin siirtymistä 3d-tiloille jatkumorajan ylittämisen sijaan. Esireunan energia on määritelty esireunan ensimmäisenä maksimina. Esireuna-alueen ominaispiirteet sisältävät tietoa atomi- ja elektronirakenteesta. Elektronin todennäköisyys siirtyä 3d-tilalle riippuu symmetriasta ja 3d-kuoren miehityksestä. Siirtymä on voimakkaimmillaan, kun ensimmäisellä koordinaatiokuorella ei ole inversiosymmetriaa. Kuutiollisten pisteryhmien tapauksessa tämä sääntö pätee tetraedrisesti koordinoituille ympäristöille, mutta ei oktaedrisesti koordinoituille. Oktaedrisesti koordinoituilla ympäristöillä spektrissä voidaan havaita heikko esireunapiikki. Tämä johtuu siitä, että kristallografinen pisteryhmä esittää staattisen mallin, joka on johdettu aikakeskiarvoistamalla epäsymmetriset värähtelyt molekyylissä. XAFS sen sijaan reagoi yksittäisiin ja jatkuvasti muuttuviin rakenteisiin, jolloin värähtelyn vaihe voi kadottaa symmetriakeskipisteen hetkellisesti. Esimerkkinä tästä on oktaedrisesti koordinoitu CoO , jolla on hyvin heikko esireunapiikki. (Moen et al., 1997a)

2.7 Synkrotronisäteily

XAFS-spektroskopian kehitystä rajoitti pitkään energialtaan säädeltävän röntgensäteilylähteen puuttuminen. Konventionaaliset röntgenlähteet toimivat kuten Wilhelm Röntgenin kehittämä röntgenputki. Röntgenputkessa kiihdytetty elektronisuihku osuu kohteeseen, josta emittoituu karakteristisen röntgensäteilyn lisäksi jatkuva jarrutussäteilyn spektri. Jarrutussäteily sisältää laajan energia-asteikon ja tätä hyödynnetään XAFS-spektroskopiassa. Jarrutussäteilystä saadun monokromaattisen säteilyn intensiteetti on liian alhainen useimmille XAFS-kokeille. (Penner-Hahn, 2005)

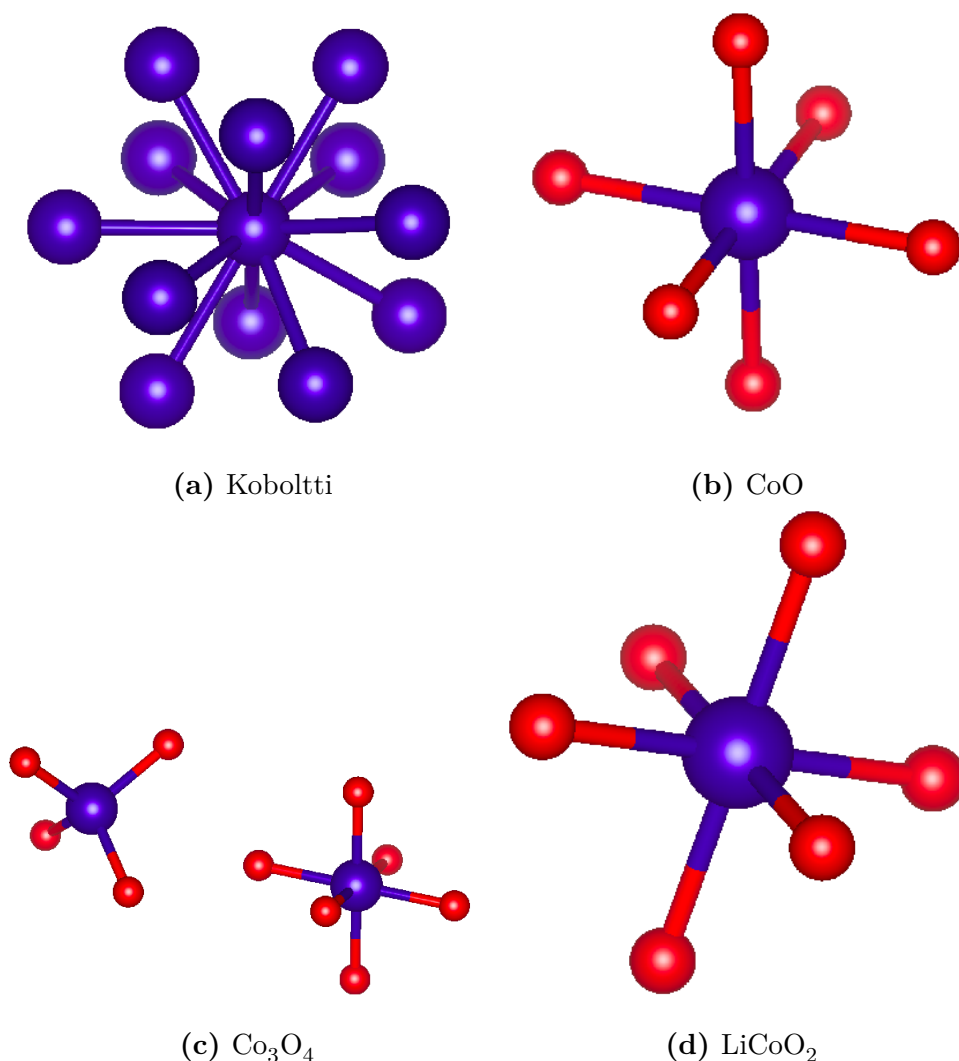
Synkrotronilähteiden elektronien varastorenkaiden käyttöönotto mahdollisti röntgenabsorptiospektroskopian kehittymisen. Synkrotronisäteily syntyy, kun elektronisuihku pidetään ympyräradalla esimerkiksi taivutusmagneettien avulla. Synkrotronissa elektroneja kiihdytetään ja ohjataan varastorenskaaseen. Varastorenskaassa taivutusmagneetit ja varastorenskaan suorilla osuuksille sijoitetut lisälaitteet (engl. insertion device) luovat elektronisuihkuun vastaan kohtisuoran, vahvan magneettikentän. Varastorenskaat toimivat intensiivisinä röntgenlähteinä. Tärkeimpiä synkrotronisäteilyn ominaisuuksia on sen suuri kirkkaus (engl. brightness), laaja säteilyn energiaspektri, luonnollinen kollimaatio, korkea polarisaatio, pistemäinen säteilylähde ja stabiilisuus. Lisäksi mittaukset suoritetaan tyhjiössä ja säteily on pulssitettu ajassa. (Gaur et al., 2013)

2.8 Kobolttiyhdisteiden rakenteet

Huoneenlämmössä koboltti esiintyy kiderakenteeltaan heksagonaalisena tiivispakkauksena. Koboltin rakennetta on havainnollistettu kuvassa 2.8a. CoO:ssa Co^{2+} -ionit ovat kuusinkertaisesti koordinoitu O^{2-} -ioneihin NaCl-rakenteessa. Jokaista koboltti-ionia ympäröi kuusi happiligandia oktaedrisessä rakenteessa. Tätä on havainnollistettu kuvassa 2.8b. Co_2O_3 esiintyy korundirakenteessa.

Co_3O_4 sisältää sekä tetraedrisesti koordinoituja Co^{2+} -ioneja että oktaedrisesti koordinoituja Co^{3+} -ioneja suhteessa 1:2. Co_3O_4 :ssa Co^{3+} -ionit ovat kuusinkertaisesti ja Co^{2+} -ionit ovat nelinkertaisesti koordinoitu O^{2-} -ioneihin. Co_3O_4 :lla on siis spinellirakenne, jossa yksikkökopissa on 32 O^{2-} -ionia, 8 Co^{2+} -ionia ja 16 Co^{3+} -ionia tai kahdeksan molekyyliä. Tetraedrisesti ja oktaedrisesti koordinoituja ioneja on havainnollistettu kuvassa 2.8c.

LiCoO_2 :n rakenteessa Li^+ - ja Co^{3+} -ionit ovat sijoittuneet vuorotellen (111)-tasolle NaCl-rakenteessa. Yksikkökopin c-akselilla on siis toistuvasti happi, koboltti, happi ja litium. Co^{3+} -ioneja on havainnollistettu kuvassa 2.8d.



Kuva 2.8: Kuvissa on esitetty kobolttiatomi puhtaassa koboltissa (a), CoO :ssa (b), Co_3O_4 :ssa (c) ja LiCoO_2 :ssa (d) ja atomit, joiden kanssa koboltti muodostaa sidoksen. Kuvat on luotu VESTA-ohjelmalla.

2.9 Reunan paikan määrittäminen XANES-spektristä

XANES-spektreissä on usein reunan kohdalla päällekkäisiä siirtymiä, joiden välimatka energiassa on pienempi kuin energian erottelukyky. Nämä siirtymät sidotuille tiloille vaikeuttavat reunan paikan yksiselitteisen määrittämisen löytymistä ja reunan paikan tarkkaa määrittämistä spektristä. Tästä huolimatta reunan energioiden määrittäminen on osoittautunut erittäin hyödylliseksi absorboijan hapetustilaa määrittäessä. Pitkään on jo tunnettu reunan energian kasvavan absorboijan hapetustilan kasvaessa. (Penner-Hahn, 2005)

Absorptioreunan paikan tulisi vastata energiaa, jolla absorboivassa atomissa tapahtuu ensimmäinen sallittu siirtymä. Useita eri määrittäystapoja on yleistynyt ja saadut energian arvot ovat eriäviä (Online Dictionary of Crystallography, 2017). Hapetustilan kas-

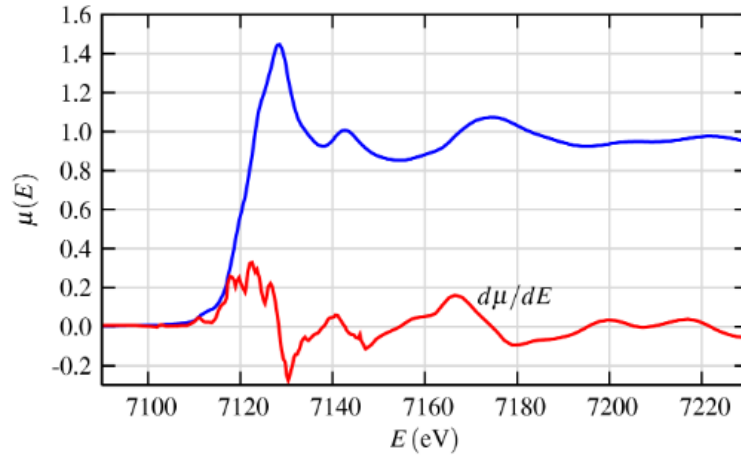
vaessa reunan paikka siirtyy suuremmille energioille. Reunan paikan on useissa tapauksissa havaittu siirtyvän lineaarisesti suurempia energioita kohti hapetusluvun kasvaessa (Wong et al., 1984). Tällöin voidaan tuntemattoman näytteen hapetusluku selvittää referenssinäytteiden avulla, joiden hapetustilat tiedetään. Reunan paikan määrittämiseen esiintyy useita tapoja kirjallisuudessa. Ensimmäinen ja ehkä yleisimmin käytetty tapa määrittää absorptioreunan paikka on etsiä reunan käännepiste eli kohta, jossa käyrän kaarevuussuunta muuttuu. Käännepiste voidaan löytää etsimällä absorptiokertoimen μ ensimmäisen derivaatan maksimi. Toinen tapa on käyttää reunan puolivälikorkeutta. Kolmas tapa on laskea niiden energioiden keskiarvo, joilla μ :n arvo on 20% ja 80% reunan korkeudesta. Toinen ja kolmas tapa antavat saman tuloksen, jos reuna on muodoltaan yksinkertainen eikä sisällä yksityiskohtaisia rakenteita. (Henderson et al., 2014)

Muodollisen varaustilan on jo pitkään tiedetty korreloivan absorptioreunan siirtymien kanssa. G. Bunkerin mukaan muutaman elektronivoltin siirtymät voivat todella aiheutua varauksen siirtymisestä. Kuitenkin todellinen varauksen määrä, joka siirtyy kemiallisissa sidoksissa, on paljon vähemmän, mitä muodollinen varaustila antaa ymmärtää. Atomit pysyvät lähes neutraaleina myös kemiallisten sidosten muodostuessa. (Bunker, 2010)

Sähköstaattisen mallin mukaan korkeamman hapetusluvun atomeilla on suurempi varaus ja siten vaaditaan energialtaan suurempia röntgenfotoneita. Toinen tulkinta käsittelee reunan muotoja jatkumoresonansseina. Jatkumoresonanssilla tarkoitetaan atomin sisäkuoren elektronin lyhytaikaista virittymistä korkeamman energian tilalle, jatkumorajan yläpuolelle. Virittymisellä on siis äärellinen elinaika ja esimerkkinä jatkumoresonansista on absorboivan ja sirottavan atomin luoma potentiaalikuoppa. Kun absorboivan ja sirottavan atomin välinen etäisyys R lyhenee, jatkumorajan energia kasvaa verrannollisuuskertoimella $\frac{1}{R^2}$. Tämäkin malli ennustaa reunan siirtymää suuremmille energioille, sillä korkeamman hapetustilan metalleilla on lyhyemmät sidospituudet. (Penner-Hahn, 2005)

Lineaarinen riippuvuus reunan siirtymän ja valenssitilan välillä on löydetty useille kationinäytteille, joissa lähimmät naapuriatomit ovat samaa kemiallista yhdistettä. Reunan siirtymä voidaan määrittää suoraviivaisesti vain yhdenmukaisille, samankaltaisille reunoille. Symmetrialtaan erilaisilla molekyyileillä havaitaan erilaiset K-reunan profiilit. Tällaisissa tapauksissa on ehdotettu yksittäisten reunan muotojen tai esireunan siirtymien käyttämistä reunan paikan siirtymän sijaan. (Liang et al., 2013)

S. Cramer selittää reunan paikan määrittämisen vaikeuden johtuvan siitä, että on vaikea määrittää, mistä sidottujen tilojen rakenne loppuu ja jatkumosiirtymät alkavat. Käännepistemenetelmä voi olla sopiva joillekin metalleille, mutta yhdisteille, joissa sidotut tilat edeltävät jatkumoa, tulisi käyttää muita menetelmiä reunan paikan määrittämisessä. (Cramer and Hodgson, 2007)



Kuva 2.9: FeO:n XAFS-spektri ja sen derivaatta. Reuna sisältää kolme käännepistettä, jotka näkyvät derivaatassa piikkeinä. Lähdekirjallisuudesta riippuen reunan paikaksi voitaisiin valita joko ensimmäinen tai toinen piikki. Toinen eli korkein piikki vastaa jyrkintä käännepistettä. (Newville, 2004)

Lähdekirjallisuudesta löytyy kaksi erilaista käännepistemenetelmää. Aiemmin kirjallisuudessa reunan paikka on määritelty ensimmäisenä käännepisteenä, sillä yksinkertaistettu teoria ennustaa arkustangentin muotoisen reunan (Cramer and Hodgson, 2007). Jos absorptioreuna jakautuu kahteen tai useampaan osaan, ensimmäisen nousun käännepisteen on sanottu vastaavan elektronin sidosenergiaa (Gaur et al., 2013). Nykyisin tieteellisissä julkaisuissa on usein valittu ensimmäisen käännepisteen sijaan jyrkin käännepiste (Wegeberg et al., 2016), (Kazak et al., 2015). Paras tapa löytää käännepiste on etsiä $\mu(E)$ derivaatan maksimi. Usean käännepisteen tapauksessa derivaatassa on useampi paikallinen maksimi. Niistä korkein eli globaali maksimi vastaa jyrkintä käännepistettä. Toinen vaihtoehto käännepisteen etsimiseen on laskea toinen derivaatta, jonka ensimmäinen nollakohta vastaa ensimmäistä käännepistettä. Toista derivaattaa hyödynnetään tässä silloin, kun ensimmäisen derivaatan maksimi on vaikea määrittää. (Gaur et al., 2013)

Kuvan 2.9 mukaisesti esimerkiksi raudan K-reunalla voidaan havaita selkeä "shoulder" eli olkapää, josta seuraa useampi maksimi derivaatan kuvaajaan. Kun käännepisteitä on useampia, käännepistemenetelmän hyödyntäminen reunan paikan määrittämisessä menettää Hendersonin mukaan merkitystään. Hänen mukaansa ei ole olemassa selkeää vaatimusta siitä, mitä määrittäystapaa tulisi käyttää. Valintaan vaikuttavat spektrin yksityiskohdat. Paras lähestymistapa voisi olla käyttää kahta tai kolmea tapaa (Henderson et al., 2014). Joskus kirjallisuudessa on päädytty myös seuraamaan jonkin reunan muodon siirtymistä, kuten viimeinen reunan muoto, joka löydetään toisen derivaatan avulla, ennen absorptiomaksimia. (Tromp et al., 2007)

3. Koejärjestely

3.1 Näytteiden valmistus

Näytteet valmistettiin jauhamalla kobolttiyhdistettä ja boorinitridiä (BN) hienojakoiseksi jauheeksi huhmareessa. Valmis jauheseos kaadettiin aluslevylle ja puristettiin hydraulisella puristimella aluslevyn paksuiseksi pelletiksi.

3.1.1 Näytteen massan optimointi

```
***** XAS SAMPLE OPTIMIZER v.0.1 *****
Compound: Co2O3
Absorption edge (e.g. Cu-K): Co-K
Incident photon flux (background subtracted) (ph/s): 50000

SAMPLE INFO:
Energy of Co K edge: 7.7089 keV
Sample mass attenuation (cm²/g; below and above edge): 37.26, 256.33
Assuming filler attenuation coefficient  $\mu_x = 1.27$  (for 1 mm of Z=7,  $\rho = 1.5$  g/cm³)

OPTIMAL SAMPLE:
Optimal sample  $\mu_x$  w/ filler (below edge, above edge): 1.546, 3.178
Optimal sample edge step  $\Delta\mu_x$ : 1.632
Transmission below and above edge w/ filler (%): 21.32, 4.17
Transmitted fluxes below and above edge (ph/s): 10657, 2083
Optimal transmitted/direct beam measurement ratio: 4.60
Acquisition times per point to measure  $\Delta\mu_x$  with 1.00 % accuracy:
  Direct beam: 0.93 s
  Transmitted beam: 4.26 s
  Total: 5.19 s
Mass per sample holder cross-sectional area: 7.45 mg/cm²
Mass for standard ISO 7089 M8 washer: 4.13 mg
xasadmin@dx2-didfys29:~$
```

Kuva 3.1: XAS sample optimizer -ohjelman laskuri kertoo, paljonko näytettä tarvitaan, kun ohjelmaan syötetään valittu aluslevy, valmistettava yhdiste ja tutkittava absorptioreuna.

Aluslevyn aukon pinta-alaksi valitaan A ja paksuudeksi h . Näytteen mitattava määrä voidaan kirjoittaa

$$\mu x = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \frac{M_{\text{Näyte}}}{A_{\text{Levy}}}, \quad (3.1)$$

jossa (μ/ρ) on massavaimennuskertoimen (engl. specific mass attenuation coefficient), ρ on kobolttiyhdisteen boorinitridillä laimennettu tiheys ja M on koko näytteen massa. Optimaalinen massa laskettiin Helsingin yliopiston Röntgenlaboratorion HelXAS-

tietokoneeseen ohjelmoidulla XAS_ sample.optimizer.py ohjelmalla. Ohjelma kysyy yhdistettä, absorptioreunaa ja alkuperäistä fotonivuota. Ohjelman oletuksena on ISO 7089 M8 aluslevy. Kuvassa 3.1 on laskettu yhdisteen optimimassaksi 7,45 mg/cm² ja valittua aluslevyä käytettäessä yhdistettä tulisi mitata 4,13 mg.

Kun näytteiden absorptiota mitattiin, havaittiin, että laskennallisilla optimimäärillä ei saavuteta riittävää, optimaalista absorptiota. Näytteiden valmistuksen vaiheissa kobolttiyhdistettä jäi jonkin verran huhmareeseen ja myös puristukseen käytettyihin työkaluihin, jotka on esitelty kuvassa 3.2a, kuten ruuviin, jonka avulla jauhe painettiin tasaiseksi pelletiksi aluslevvyyn. Puristettaessa näytettä pääsi kohoamaan ruuvin kierteitä pitkin ja puristuksen jälkeen teipin asetuksen yhteydessä saatettiin menettää osa näytteestä. Osan näytteen menetys tulee valmistettaessa huomioida, mutta se ei ole ongelma, kunhan optimaalinen absorptio saavutetaan. Kokeilemalla löydettiin sopivat määrät kobolttiyhdisteille. Laskennalliset optimimäärät täytyi kaksin- tai kolminkertaistaa, jotta haluttu absorptio saavutettiin. Näin suuri kobolttiyhdisteen lisäys ei yksinään selity edellä mainituilla näytteenmenetyksillä.

3.1.2 Valmistus



(a) Ruuvi, teline ja alusta (b) Hydraulinen puristin (c) Valmis näyte

Kuva 3.2: Puristukseen käytettävän telineen (a) pohjaan teipattiin aukon kohdalle aluslevy, jotta jauhe saatiin kaadettua aluslevyn päälle kuvassa 3.2a näkyvästä aukosta. Ruuvilla painettiin jauhe tasaiseksi, aluslevyn paksuiseksi pelletiksi. Sen jälkeen teippi irrotettiin varovasti aluslevyineen ja myös toiselle puolelle aluslevyä asetettiin teippi, jotta näyte jäi aluslevyn sisään teippien väliin. Kuvissa näkyy lisäksi hydraulinen puristin (b) sekä valmis näyte ja aluslevy (c).

Taulukko 3.1: Käytetyt kobolttioksidien ja boorinitridin määrät.

Näyte	$m_{BN}[\text{g}]$	$m_{Coyhdiste}[\text{g}]$
CoO	0,1882	0,0097
Co ₂ O ₃	0,1820	0,0126
Co ₃ O ₄	0,1825	0,0141
LiCoO ₂	0,1932	0.0094

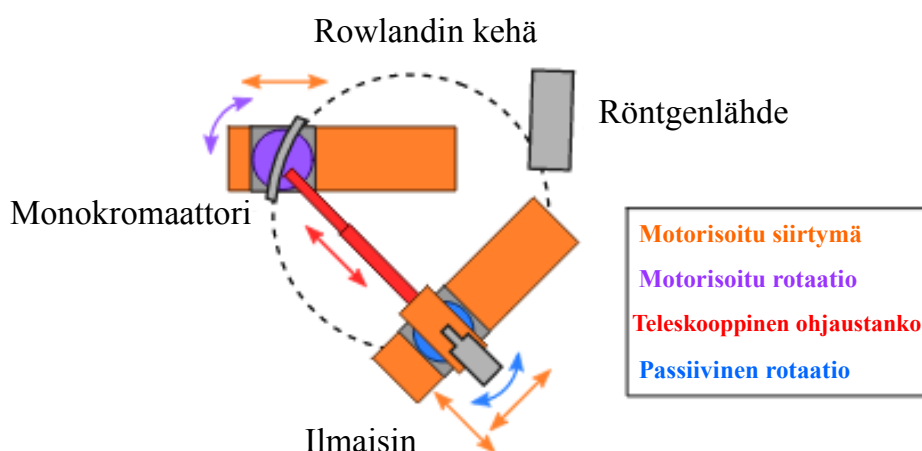
Käytössä oli boorinitridiä (BN), CoO:a, Co₂O₃:a, Co₃O₄:a, LiCoO₂:a, huhmare ja survin, vaaka, jonka tarkkuus oli 0,1 mg ja aluslevyjä, joiden paksuus 1,5 mm ja reiän halkaisija 8 mm. CoO (Cobalt(II) oxide, 99,999% metals basis), Co₃O₄ (Cobalt(II,III) oxide, 99,7% metals basis) ja LiCoO₂ (Lithium cobalt(III) oxide 99,5% metals basis) oli tilattu yhtiöstä Alfa Aesar GmbH & Co KG. Co₂O₃ (Cobalt(III) oxide, purum, $\geq 70\%$ Co basis, black) oli hankittu yhtiöstä Merck KGaA. Turvavarusteina käytettiin laboratoriotakkia, suojalaseja, kumihanskoja ja näytteet valmistettiin vetokaapissa.

Ensiksi punnittiin kertakäyttöisiin punnitusastioihin boorinitridi ja kobolttiyhdiste käyttäen kertakäyttöistä spatulaa. Boorinitridin määrä löydettiin etsimällä sopiva määrä, joka täyttää aluslevyn kokonaan puristettaessa hydraulisella puristimella. Sopiva määrä valitulla aluslevyllä oli noin 200 mg tai vähän alle. Valittu määrä vaikuttaa ainoastaan aluslevyn täyttöasteeseen, joka riippuu myös puristusvoimasta. Kobolttiyhdisteiden ja boorinitridin määrät on taulukoitu taulukkoon 3.1. Jauheet kaadettiin varovasti huhmareeseen. Punnitusastiasta huuhdeltiin vielä etanolilla, jotta kaikki punnittu kobolttioksidi saatiin käytettyä. Kobolttioksidi ja boorinitridi hienonnettiin huhmareessa etanolin avulla, kunnes etanoli oli kokonaan haihtunut. Kuvassa 3.3 jauheita on hienonnettu, mutta etanoli ei vielä ole haihtunut kokonaan. Hienontamiseen kului vähintään puoli tuntia. Valmistusaika riippui etanolin määrästä.

**Kuva 3.3:** Huhmareeseen lisättiin kobolttioksidijauhe, boorinitridi ja etanoli. Kuvassa jauheet ovat sekoittuneet, mutta jauhaminen on kesken eikä etanoli ole vielä haihtunut kokonaan.

Kun kaikki etanoli oli haihtunut, huumareesta raaputettiin kuiva jauhe puhtaan punnitusastian kautta kuvassa 3.2a esitettyyn puristukseen käytettävään telineeseen, jonka pohjaan oli teipattu aluslevy. Telineen aukon halkaisija vastasi aluslevyn aukon halkaisijaa. Ruuvien avulla jauhe painettiin tasaiseksi, aluslevyn paksuiseksi kakuksi. Ruuvia painettiin hydraulisella puristimella (kuva 3.2b). Teippi irrotettiin varovasti aluslevyineen ja myös toiselle puolelle aluslevyä asetettiin teippi, jotta näyte jäi aluslevyn sisään teippien väliin (kuva 3.2c).

3.2 XAS-laitteisto



Kuva 3.4: Röntgenlähde pidettiin paikallaan ja monokromaattoria ja ilmaisinta liikuteltiin pitkin Rowlandin kehää. Säteiläkeila kohdistettiin ilmaisimelle teleskooppisen ohjaustangon ja passiivisen rotaatiotason avulla (Honkanen et al., 2019).

Vaikka synkrotronisäteily onkin ollut olennainen vaatimus röntgenabsorptiospektroskopiassa, erilaisia pienempiä ja edullisempia kotilaboratorioratkaisuja on yleistynyt. Kobolttioksidien XAFS-spektrien mittaamiseen käytettiin Helsingin yliopiston Röntgenlaboratoriossa sijaitsevaa röntgenabsorptiospektrometriä, jonka toiminta perustuu Johannityyppisen monokromaattorikiteen käyttöön (Honkanen et al., 2019). Laitteisto on suunniteltu XANES- ja EXAFS-mittauksiin 4-20 kiloeletronivoltin energia-alueella, mikä kattaa suurimman osan 3d-siirtymämetallien K-reunoista. Energiaresoluutio riippuu monokromaattorista ja Braggin kulmasta. Laitteistolla voidaan suorittaa sekä läpäisy- että fluoresenssimittauksia. Laitteistolla saavutetaan riittävän tarkka spektri useissa tapauksissa ja riittävällä mittausajalla voidaan päästä hyvin lähelle synkrotronilla mitattua spektriä.

Laitteistossa on hyödynnetty Johannin geometriaa, jossa röntgenlähde, monokromaattori ja röntgenilmaisim on asetettu niin kutsutulle Rowlandin kehälle kuvan 3.4 mu-

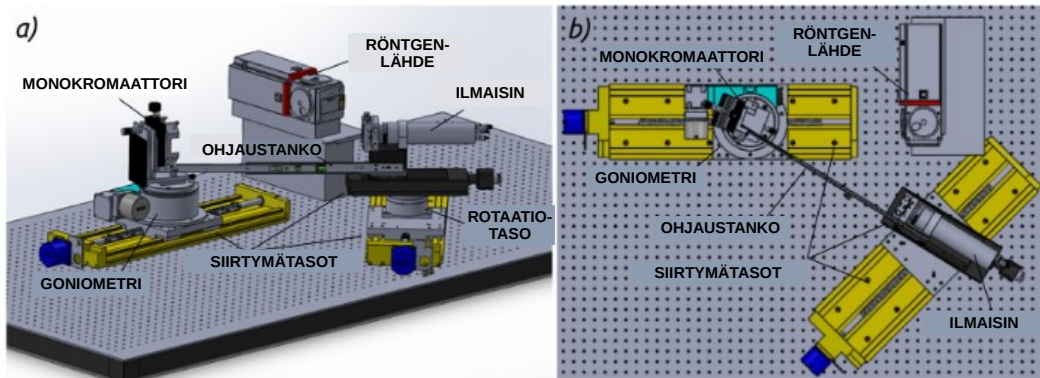
kaisesti. Käytetyn Rowlandin kehän halkaisija on 0,5 m. Halkaisija määräytyy analysaattorikiteen eli monokromaattorin taivutussäteestä. Polykromaattinen röntgensäteily ohjataan pallotaivutettuun monokromaattoriin, josta säteily heijastuu Braggin lain mukaisesti (kaava 3.2) ja osuu ilmaisimelle.

$$2d \sin \theta_B = n\lambda, n = 1, 2, \dots \quad (3.2)$$

jossa n on aallonpituuden monikerta, d on kidehilatasojen välinen etäisyys, θ_B on Braggin kulma ja λ on saapuvan röntgensäteilyn aallonpituus.

Röntgenlähde pidettiin paikallaan ja monokromaattoria ja ilmaisinta liikuteltiin Rowlandin kehää pitkin kolmen motorisoidun siirtymätason, motorisoidun goniometrin ja passiivisen rotaatiotason sekä teleskooppisen ohjaustangon avulla. Laitteisto on esitetty kuvassa 3.5.

Monokromaattorikiteen Braggin kulmaa θ_B säädetään yksiakselisella goniometrillä. Monokromaattorin ja goniometrin yhdistelmä oli asetettu yhdessä suunnassa liikkuvalla tasolle, jonka avulla voitiin säätää lähteen ja monokromaattorin välistä etäisyyttä. Monokromaattorin ja ilmaisimen välistä etäisyyttä säädettiin motorisoidulla yhteen suuntaan liikkuvalla tasolla, joka oli asetettu vapaasti pyörivälle tasolle. Teleskooppinen ohjaustanko pitää ilmaisimen osoitettuna monokromatisoitua röntgensuihkuun. Moottoreiden liikkutteluun ja tiedonkeruuseen käytettiin SPEC-ohjelman versiota 6 (Certified Scientific Software).



Kuva 3.5: Laitteisto, johon kuuluu Rowlandin kehällä sijaitsevat röntgenputki, monokromaattori ja ilmaisim, kuvattuna sivusta (kuva a) ja ylhäältä päin (kuva b). Ilmaisimen ja monokromaattorin siirtelyyn ja kääntelyyn käytettiin goniometria, siirtymätasoja ja rotaatiotasoa (Honkanen et al., 2019).

3.2.1 Röntgenputki

Röntgenlähteenä käytettiin konventionaalista 1,5 kW:n röntgenputkea. Anodimateriaalina oli hopea, koska hopealla on tasainen jarrutussäteilyspektri energiavälillä 4-20 keV. Putken polttopiste oli $0,4 \times 8 \text{ mm}^2$, joka 6° lähtökulmalla muuttuu $0,4 \times 0,8 \text{ mm}^2$ kokoiseksi pistelähteeksi. Luvuista ensimmäinen viittaa diffraktiotasoa vastaan kohtisuorassa olevaan pituuteen ja toinen diffraktiotason kanssa yhdensuuntaiseen pituuteen. Säteilykeilan aukeamiskulma on 7° , joka peittää halkaisijaltaan 60 mm:n kokoisen alueen monokromaattorin pinnalla. (Honkanen et al., 2019)

3.2.2 Monokromaattori

Polykromaattisen röntgensäteilyn kohdentamiseen ja monokromatisointiin käytettiin palloitaivutettuja analysaattorikiteitä (European Synchrotron Radiation Facility ESRF, Crystal Analyser Laboratory). Tässä työssä käytetyn Si(553) analysaattorikiteen taivutus säde oli 0,5 m ja pinnan halkaisija 100 mm. Pallomainen taivutus aiheuttaa jännityskenttiä (engl. strain field) monokromaattorissa, mikä huonontaa kiteen energian erottelukykä. Tätä on yritetty minimoida kiteiden valmistuksessa leikkaamalla piikiekot 15 mm:n kais-taleiksi ennen niiden kiinnittämistä koveralle lasipinnalle. Spektrometrin toiminta-alueella energian erottelukyky on tavallisesti suuruusluokaltaan noin 1 eV. (Honkanen et al., 2019)

3.2.3 Mittausten kulku

Näyte asetettiin röntgenputken aukon päälle. Röntgenputken jännite valittiin siten, että ennen absorptioreunaa ilmaisimelle saapui 40 000-50 000 ftonia sekunnissa, joka oli lähellä ilmaisimen maksimilaskentataajuuksia. Koska näytteiden määrä oli optimoitu, reunan jälkeen ilmaisim havaitsi noin 10 000 ftonia sekunnissa. Absorptiospektri mitattiin kol-messa osassa: intensiteettiä mitataan ennen absorptioreunaa ja reunan jälkeen 0,5 eV:n välein ja 0,2 eV:n välein absorptioreunalla. Jokaista spektrin kohtaa se mittasi viiden se-kunnin ajan. Kolmen spektrin osan mittaamisen jälkeen mitattiin aina myös tausta. Tämä toteutettiin siten, että ilmaisinta poikkeutettiin pois säteilykeilasta ja mitattiin taustaa säteilykeilan molemmiin puolin koko spektrin energia-alueen yli.

Taustaa mitattiin kahden sekunnin ajan noin viiden elektronivoltin välein. Näillä parametreilla yhden spektrin mittausaika oli noin 70 minuuttia, jos ei huomioida laitteis-ton siirtymiin kuluva aikaa. Tämän lisäksi taustan mittausaika oli 200 sekuntia. Täs-sä työssä päädyttiin mittaamaan jokainen spektri useampaan kertaan yhden pidemmän mittauksen sijaan, jotta mahdolliset ajasta riippuvat muutokset tuloksissa huomattaisiin. Lopulta CoO:a ja Co₃O₄:a mitattiin noin 19 tuntia, LiCoO₂:a noin 10 tuntia 30 minuuttia ja Co₂O₃:a ja kobolttia noin 9 tuntia ja ilman näytettä noin 14 tuntia, jotta saatiin I_0 .

Spektrien havaittiin siirtyvän ajassa kohti suurempia energioita. Tämän todettiin johtuvan siitä, että goniometrin askelmoottori kadottaa välillä askelia, jolloin kalibrointi ei pysy kohdillaan. Tämä korjattiin mittaamalla jokaiselle näytteelle yksi nopea spektri, jolloin viallisen goniometrin vaikutus ei ole merkitsevä. Jokainen yksittäin mitattu spektri kalibroitiin energia-asteikolla nopeasti mitatun spektrin avulla.

3.3 Ilmaisinjärjestelmän hukka-aika

Ilmaisimen hukka-aika on määritelty pienimpänä mahdollisena aikaintervallina, jona kaksi lähes samaan aikaan saapuvaa signaalia voidaan erottaa toisistaan. Mitatut laskentataajuudet ovat todellista laskentataajuutta alhaisemmat. Todellinen laskentataajuus voidaan määrittää mitatusta laskentataajuudesta, kun hukka-aika tiedetään.

Ilmaisimet voidaan jakaa hukka-ajan perusteella kahteen kategoriaan. Toista kutsutaan lamautuvaksi (engl. paralyzable) ja toista lamautumattomaksi (engl. non-paralyzable). Lamautuvan ilmaisimen tapauksessa ilmaisimen voidaan sanoa olevan poissa toiminnasta tai sokea aina hukka-ajan τ verran jokaisen signaalin jälkeen. Signaaleja, jotka ilmaantuvat edellisestä signaalista ajan τ aikana, ei huomioida. Lamautumattomissa ilmaisimissa kaksinkertainen signaali lasketaan yhdeksi ja ilmaisimien palautuu normaaliin toimintaan, jos signaalien välillä kuluu aika τ .

Riippuvuus todellisen laskentataajuuden N ja mitatun laskentataajuuden M välille saadaan lamautumattoman ilmaisimen tapauksessa

$$N = \frac{M}{1 - M\tau}, \quad (3.3)$$

ja lamautuvan ilmaisimen tapauksessa

$$N = Ne^{-N\tau}, \quad (3.4)$$

Kaavat on johdettu Poisson-prosessista ja ovat ideaalisia. Todellisuudessa ilmaisimet eivät noudata kumpaakaan mallia, vaan ovat sekoitus molemmista. Lisäksi ilmaisinjärjestelmät koostuvat myös muista elementeistä, kuten vahvistimista, jotka lisäävät hukka-aikaa. Näiden elementtien hukka-ajan mittaaminen on mielekästä silloin, kun se on ilmaisimen hukka-aikaa suurempi. (Bécares and Blázquez, 2012)

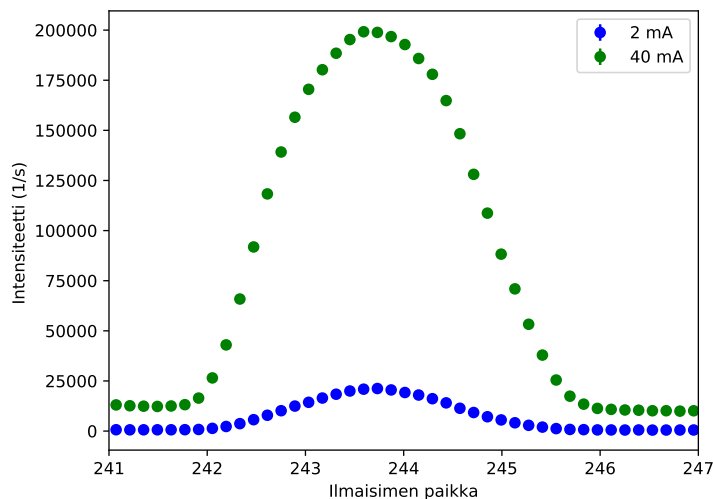
Tässä työssä hukka-aika määritettiin käyttämällä kahta erisuuruista röntgenputken virtaa, jolloin saadaan kaksi eri laskentataajuutta ilmaiselle. Hukka-ajan arvo löydetään vertaamalla röntgensäteilykeilan intensiteettikäyriä ilmaisimen paikan funktiona. Kun käyriin tehdään hukka-ajan korjaus kaavan 3.3 tai kaavan 3.4 mukaisesti, käyrät ovat vakiokerrointa lukuun ottamatta samat.

3.3.1 Tuikeilmaisim

Tuikeilmaisimia on käytetty pitkään ionisoivan säteilyn havaitsemiseen ja niistä yleisimpiin kuuluu NaI-tuikeilmaisim. Tuikeilmaisimessa tuikeaine on yhdistetty valomonistinputkeen. Kun ionisoiva säteily saapuu ilmaisimelle, tuikeaineen elektronit virittyvät. Viritystilojen purkautumisessa syntyy valoa, mikä on ominaista tuikeaineelle. Valomonistinputki absorboi valon ja se emittoi valosähköisen absorption kautta fotoelektroneja, jotka monistuvat valomonistinputken dynodeissa. Tuikeilmaisinta käytetään usein havaitsemaan röntgen- ja gammafotoneita. (Knoll, 2000)

3.3.2 Hukka-aikamäärittäminen

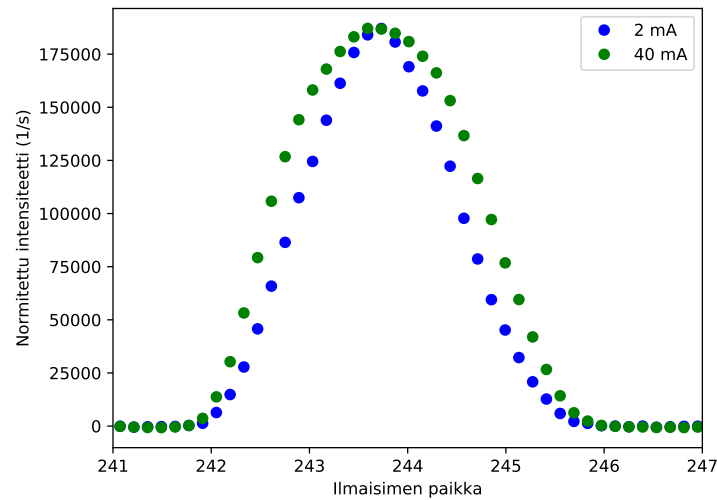
Ilmaisimen tiedettiin olevan luonteeltaan lamaantumaton. Ilmaisinta liikuteltiin siten, että säteilykeila osui suoraan ilmaisimeen ja säteilykeilan molemmiin puoliin. Mittaus suoritettiin kahdella erisuuruksella virralla, joista toisen intensiteetti oli riittävän pieni, että hukka-ajan vaikutukset ovat pienet ja toisen intensiteetti tarpeeksi suuri, jotta hukka-ajan vaikutus oli merkittävä. Mittaus suoritettiin 2 mA:n ja 40 mA:n suuruisilla virroilla ja tulokseksi saatiin kuvan 3.6 mukainen kuvaaja. Ilmaisimen aukon kokoa säätämällä saatiin intensiteetin muodoksi kellokäyrä. Kuvan 3.7 kuvaajassa molempien mittausten maksimi-intensiteetit on normitettu samansuuruisiksi ja taustat vähennetty molemmista. Jos hukka-aikailmiötä ei olisi, intensiteettien kuvaajat olisivat identtiset. Kuvasta 3.7 kuitenkin nähdään, ettei näin ole.



Kuva 3.6: Intensiteetit kahdella eri virralla mitattiin liikuttamalla ilmaisinta säteilykeilan yli. Taustasäteily on suurempi suuremmalla virralla. Virhepalkit ovat pienemmät kuin esitetyt mittapistet.

Taulukko 3.2: Mitatut intensiteetit ja niiden tarkkuudet. Epätarkkuus on laskettu intensiteetin neliöjuurena.

$I_{2\text{mA}}[1/s]$	$\Delta I_{2\text{mA}}[1/s]$	$I_{40\text{mA}}[1/s]$	$\Delta I_{40\text{mA}}[1/s]$
690,2	26,3	13438,3	115,9
1621,6	40,3	29987,9	173,2
3050,1	55,2	52934,5	230,1
5027,5	70,9	78979,1	281,0
7242,0	85,1	105508,7	324,8
9510,5	97,5	126480,4	355,4
11825,9	108,7	143895,0	379,3
13705,4	117,1	157888,6	397,4
15841,9	125,9	167727,2	409,5
17757,3	133,3	176021,8	419,5
19353,8	139,1	182926,4	427,7
20269,2	142,4	186879,1	432,3

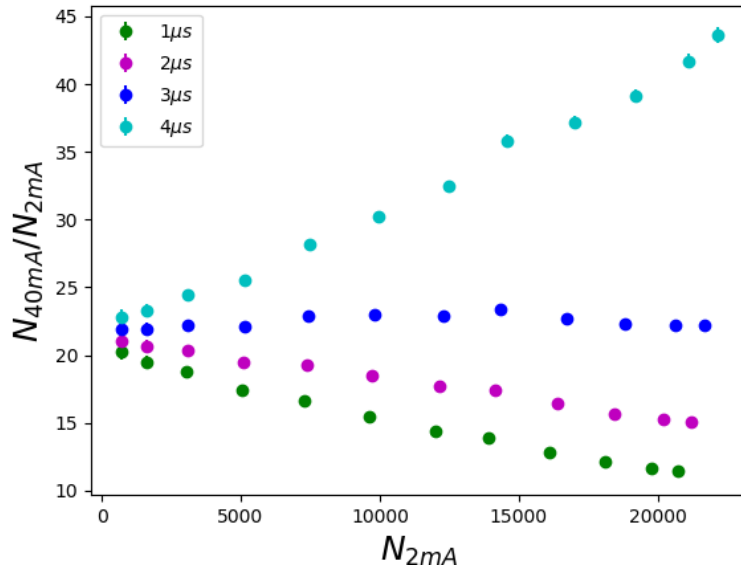


Kuva 3.7: Mitatut intensiteetit ilmaisimen paikan funktiona. Mittapisteistä on vähennetty taustasäteily ja intensiteetit on normitettu siten, että maksimi-intensiteetit ovat samat. Hukka-aikailmiöt havaitaan kellokäyrän levenemisenä virran kasvaessa.

NaI-ilmaisimen hukka-ajan tiedetään olevan suuruusluokaltaan muutamia mikrosekunteja kyseisen ilmaisimen aiempien hukka-aikamääritysten nojalla. Kuvan 3.7 kuvajasta valitaan tarkasteluun nousevan käyrän pisteet, jotka on esitetty taulukossa 4.2. Mitattuihin intensiteetteihin tulee ensin suorittaa hukka-aikakorjaus ja sen jälkeen vähentää taustasäteily. Ilmaisimelle saapuu fotoneita myös säteilykeilan ulkopuolelta. Kun kuvan 3.6 intensiteetteihin oli suoritettu hukka-aikakorjaus, tasaisiin alueisiin kellokäyrän mo-

lemmin puolin sovitettiin suora, joka vähennettiin intensiteeteistä. Ennen kuin hukka-ajan tarkka arvo tunnetaan, voidaan sen suuruutta arvioida haarukoimalla.

Kuvan 3.8 kuvaajassa on esitetty mitatut intensiteetit $(I_{2mA}, \frac{I_{40mA}}{I_{2mA}})$ -koordinaatistossa korjattuna eri hukka-ajoilla: $1\mu s$, $2\mu s$, $3\mu s$ ja $4\mu s$. Kun mitatut laskentataajuudet korjataan oikeaa hukka-aikaa käyttäen, tulisi pisteiden muodostaa suora, jonka kulmakerroin on nolla ja leikkauspiste y-akselin kanssa on käytettyjen virtojen suhde kyseisessä koordinaatistossa. Kuvaajasta nähdään, että todellinen hukka-aika on hyvin lähellä arvoa $3\mu s$. Tarkempi arvo hukka-ajalle saatiin kasvattamalla hukka-ajan τ arvoa välillä $[0,5]\mu s$ ja sovittamalla suora $(I_{2mA}, \frac{I_{40mA}}{I_{2mA}})$ -koordinaatiston pisteisiin. Kulmakerroin hukka-ajan funktiona on esitetty kuvan 3.9 kuvaajassa. Kuvaajaan on merkitty piste, jossa kulmakerroin on nolla ja sitä vastaava hukka-aika on $3,010\mu s$.



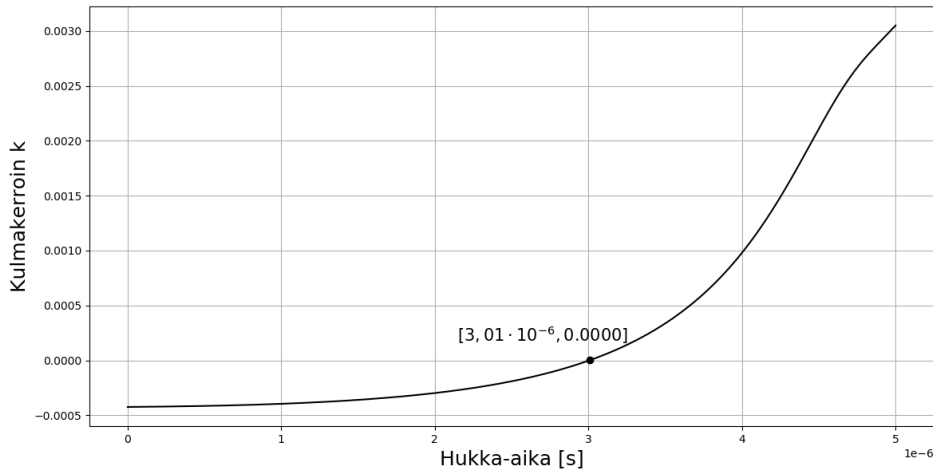
Kuva 3.8: Mitattuihin intensiteetteihin on tehty hukka-aikakorjaus eri hukka-ajoilla. $\tau = 3\mu s$ on lähimpänä todellista hukka-aikaa, koska sillä muodostaa suoran, jonka kulmakerroin on lähimpänä nollaa.

Hukka-ajan tarkkuutta on arvioitu seuraavalla tavalla. Suurilla laskentataajuuksilla ilmaisimen laskemien fotonien määrä N noudattaa normaalijakaumaa. Normaalijakauman keskihajonta on

$$\sigma_{teoria} = \sqrt{\bar{N}}, \quad (3.5)$$

jossa \bar{N} on fotonien lukumäärä. Tällöin $I_{2mA, err} = \sqrt{I_{2mA}}$. Kuvan 3.8 kuvaajan pisteiden virherajat on laskettu tarkastelemalla y-suuntaista epätarkkuutta

$$\Delta \left(\frac{N_{40}}{N_2} \right) = \Delta \left(\frac{\frac{M_{40}}{1 - M_{40}\tau}}{\frac{M_2}{1 - M_2\tau}} \right) = \Delta \left(\frac{M_{40}(1 - M_2\tau)}{M_2(1 - M_{40}\tau)} \right), \quad (3.6)$$



Kuva 3.9: Kulmakerroin hukka-ajan funktiona. Kulmakerroin on nolla, kun hukka-aika on $3,010 \cdot 10^{-6}$ s

jossa N on todellinen laskentataajuus ja M on mitattu laskentataajuus. Epätarkkuus aiheutuu vain mitatuista laskentataajuuksista, joten virheen kasautumislaililla saadaan

$$\Delta \left(\frac{N_{40}}{N_2} \right) = \sqrt{\left(\frac{\partial}{\partial M_2} \left(\frac{M_{40}(1 - M_2\tau)}{M_2(1 - M_{40}\tau)} \right) \right)^2 (\Delta M_2)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial M_{40}} \left(\frac{M_{40}(1 - M_2\tau)}{M_2(1 - M_{40}\tau)} \right) \right)^2 (\Delta M_{40})^2}. \quad (3.7)$$

Kun tähän sijoitetaan $\Delta M = \sqrt{M}$, saadaan yhtälöä muokkaamalla

$$\Delta \left(\frac{N_{40}}{N_2} \right) = \sqrt{\frac{M_{40}^2}{M_2^3(1 - M_{40}\tau)^2} + \frac{(1 - M_2\tau)^2 M_{40}}{M_2^2(1 - M_{40}\tau)^4}}, \quad (3.8)$$

Kun hukka-aikakorjattuihin mittapisteisiin sovitetaan suora, tarkkuuteen vaikuttaa sovituksen tarkkuus. Sovituksen epätarkkuutta lisää kaavan 4.3 mukainen epätarkkuus. Python-ohjelmassa `scipy.optimize.curve_fit` antaa tarkkuusrajat suoran kulmakertoimelle. Nyt hukka-ajalle saadaan virherajat tarkastelemalla kulmakertoimen virherajoja ja haarukoimalla arvon $\tau = 3,01 \mu\text{s}$ läheisyydessä kulmakertoimen arvoja ja katsomalla, millä hukka-ajan τ arvoilla saadaan virhemarginaalien rajoissa kulmakertoimen arvoksi nolla. Taulukosta 3.3 nähdään, että hukka-ajan arvoilla $\tau = 2,975 \mu\text{s}$ ja $\tau = 3,055 \mu\text{s}$ saadaan vielä virherajat huomioiden kulmakertoimeksi nolla. Pyöristettynä voidaan ilmoittaa hukka-ajaksi $\tau = (3,010 \pm 0,004) \mu\text{s}$.

Taulukko 3.3: Virhetarkastelu. Hukka-ajan τ vaihteluvälillä $[2,975; 3,055]\mu s$ kulmakerroin on tarkkuusrajojen sisällä nolla.

$\tau [\mu s]$	Kulmakerroin $k (*10^{-5})$	Kulmakertoimen epätarkkuus $\Delta k (*10^{-5})$	$\Delta\tau [\mu s]$
2,97	-2,18	2,10	-0,04
2,975	-1,94	2,12	-0,035
3,01	-0,250	2,15	0
3,055	2,03	2,20	+0,045
3,06	2,29	2,21	+0,05

4. Tulokset ja pohdinta

4.1 Tulosten käsittely

Mitattuihin intensiteetteihin tehtiin ensin hukka-aikakorjaus. Beer-Lambertin laista ratkaistiin absorptiokerroin, jonka kertoimenä on näytteen paksuus:

$$\mu(E)x = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (4.1)$$

Jokaisen spektrin mittauksen jälkeen mitattiin aina taustasäteily luvussa 3.2.3 kerrotulla tavalla. Tähän taustaan sovitettiin toisen asteen polynomi ja se vähennettiin hukka-aikakorjatuista intensiteeteistä kaavan 4.2 mukaisesti

$$\mu x = -\ln \frac{I - y_{bg}}{I_0 - y_{0,bg}}, \quad (4.2)$$

jossa y_{bg} on sovitettu toisen asteen polynomi. Tässä vaiheessa spektri on kuvan 4.1a mukainen. Esireuna-alueeseen sovitettiin suora, joka vähennettiin spektristä kuvan 4.1a esittämällä tavalla. Taustan vähennyksen jälkeen spektri on kuvan 4.1b kaltainen. Spektrit normitettiin, jotta niistä saatiin vertailukelpoisia. Tässä normitus tehtiin siten, että spektrin pinta-alaksi asetettiin 1.

Energia-asteikko kalibroitiin asettamalla kobolttikalvon spektrin derivaatan ensimmäinen piikki kohtaan 7709 eV vastaten sen K-kuoren elektronin sidosenergiaa (Thompson, 2001). Yksittäin mitatut spektrit yhdistettiin summaspektriä. Tätä ennen jokaiseen yksittäiseen spektriin oli tehty energiakalibraatio askelmoottorin aiheuttamasta virheestä johtuen luvussa 3.2.3 kuvatulla tavalla.

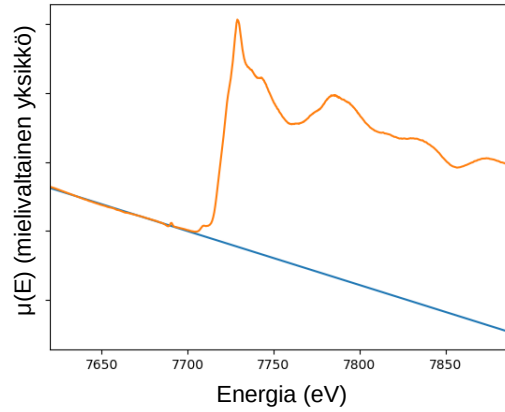
Absorptiokerroimen μx tarkkuus $\Delta(\mu x)$ saadaan virheen kasautumislailalla

$$\begin{aligned} \Delta(\mu x) &= \sqrt{\left(\frac{\partial(\mu x)}{\partial I_0} \Delta I_0\right)^2 + \left(\frac{\partial(\mu x)}{\partial I} \Delta I\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial(\ln \frac{I_0}{I})}{\partial I_0} \Delta I_0\right)^2 + \left(\frac{\partial(\ln \frac{I_0}{I})}{\partial I} \Delta I\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\Delta I_0}{I_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

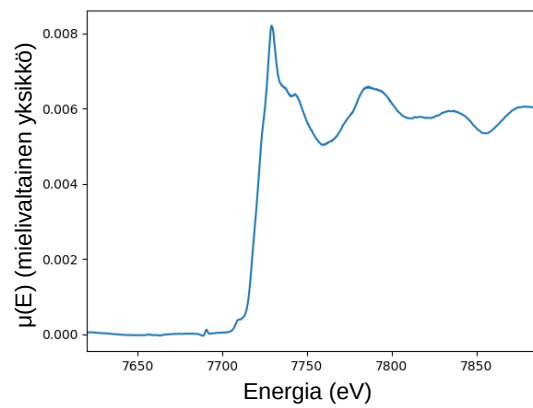
jossa $\Delta I = \sqrt{I}$ ja $\Delta I_0 = \sqrt{I_0}$. Kun saman näytteen spektrien lukumäärä oli N , summa-

spektrin S epätarkkuus oli

$$\Delta S = \frac{\sqrt{\sum_{i=0}^{N-1} (\Delta(\mu x)_i)^2}}{N}. \quad (4.4)$$



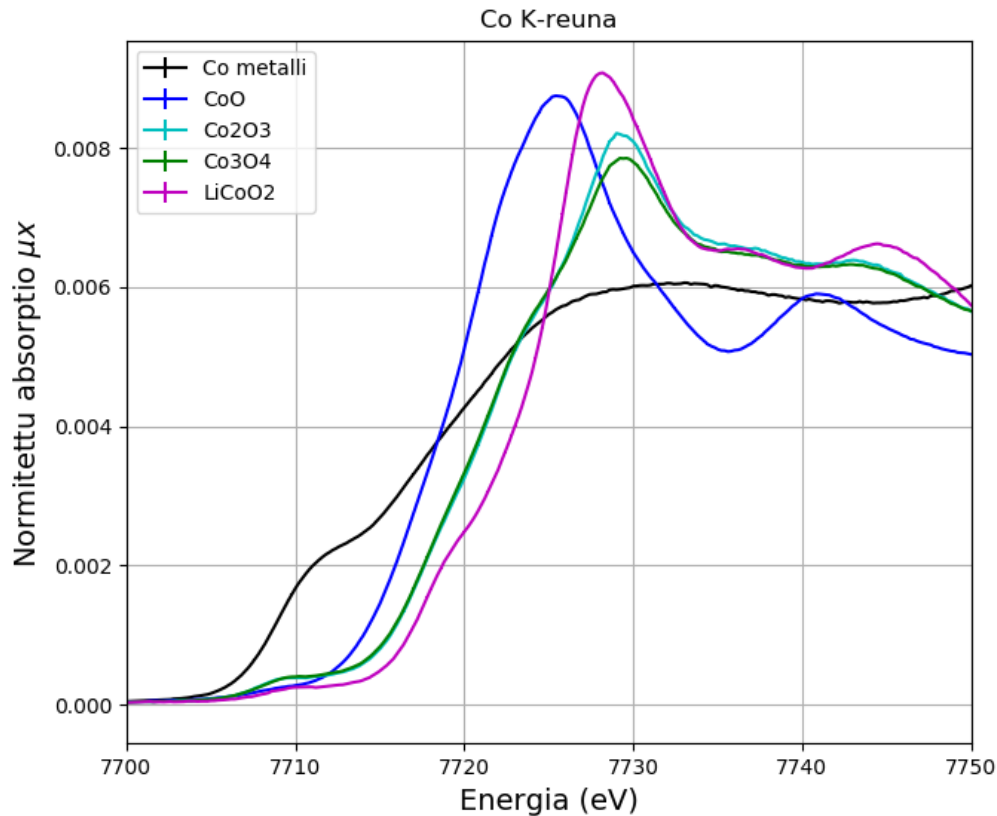
(a) Co_2O_3 :n spektri ennen taustan vähennystä



(b) Co_2O_3 :n spektri taustan vähennyksen ja pinta-alanormituksen jälkeen.

Kuva 4.1: Tausta vähennetään vähentämällä spektristä esireuna-alueeseen sovitettu suora. Käsitelty spektri antaa absorptiotodennäköisyydeksi nolla ennen esireuna-aluetta.

4.2 Spektrit



Kuva 4.2: Näytteiden XANES-spektrit.

Koboltin, CoO:n, Co₂O₃:n, Co₃O₄:n ja LiCoO₂:n mitatut XANES-spektrit on esitetty kuvassa 4.2. Kuvasta voidaan nähdään, että puhtaan koboltin reunan paikka esiintyy pienimmällä energian arvolla ja CoO:n eli koboltti(II)oksidin reuna toiseksi pienimmällä. Suuremman hapetusluvun koboltilla reunan paikka on siis suuremman energian kohdalla. Co₂O₃:n ja Co₃O₄:n spektrit ovat keskenään lähes samat ja niiden absorptioreunan nousu alkaa pienemmällä energialla kuin LiCoO₂:n, mutta nousu tapahtuu laajemmalla energiovälillä. Silmämääräisesti ei voida sanoa, onko LiCoO₂:n reunan paikka pienemmällä vai suuremmalla energialla kuin Co₂O₃:n ja Co₃O₄:n absorptioreunan paikka.

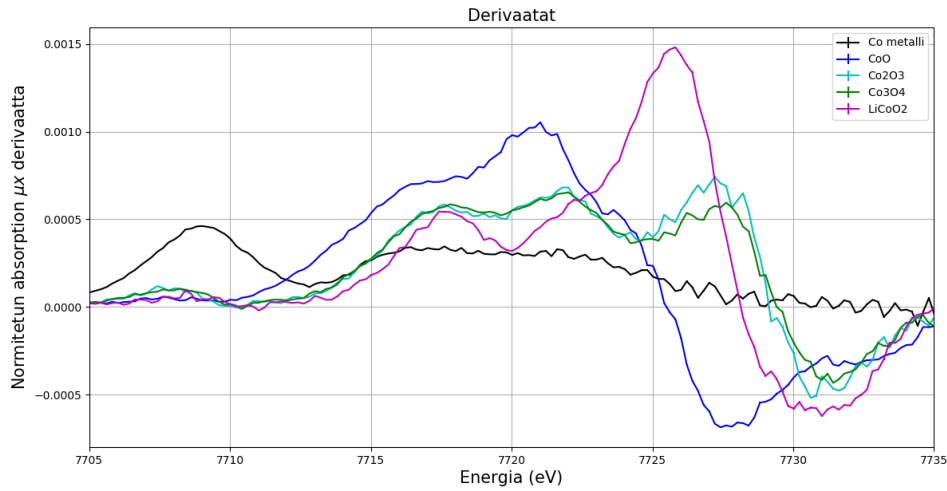
4.3 Reunan paikan määrittäminen eri menetelmillä

Taulukossa 4.1 on ne energian arvot, joilla μx :n arvo on puolet koko korkeudesta sekä keskiarvot niistä energioista, joilla μx saavuttaa 20% ja 80% korkeudestaan. Epätarkkuus

on vähintään 0,2 eV, koska spektrit mitattiin 0,2 eV:n välein.

Taulukko 4.1: Puolivälikorkeuksia vastaavat energiat ja keskiarvot energioista, joilla absorptiokerroin saavuttaa 20% ja 80% korkeudestaan.

Näyte	E_{50} (eV)	$E_{20\&80}$ (eV)
Co	7716,8(2)	7715,4(2)
CoO	7719,2(2)	7718,7(2)
Co ₃ O ₄	7721,0(2)	7721,2(2)
Co ₂ O ₃	7721,4(2)	7721,6(2)
LiCoO ₂	7723,7(2)	7722,1(2)



Kuva 4.3: Spektrien ensimmäinen derivaatta reunan läheisyydessä.

Derivaatat $\frac{d(\mu x)}{dE}$ laskettiin Pythonilla numpy.gradient-funktion avulla ja ne on esitetty kuvassa 4.3. Kuvasta nähdään, että kaikilla näytteillä ensimmäisessä derivaatassa havaitaan useampi piikki. Piikkeihin sovitettiin Gaussin funktio muotoa

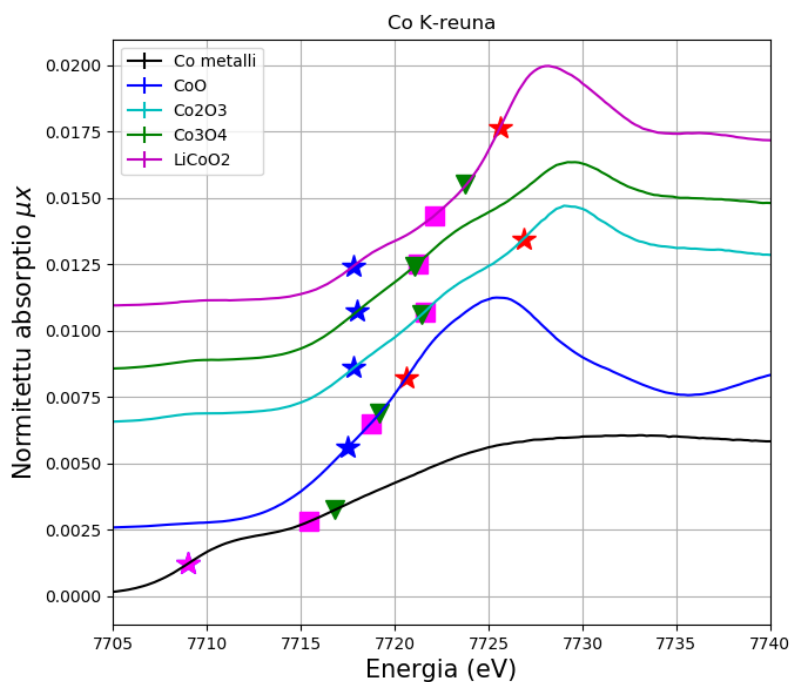
$$f(x) = a \cdot e^{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}}, \quad (4.5)$$

jossa a , b ja c ovat vakioita. Taulukossa on esitetty jokaisen piikin paikka. Piikkien paikat saatiin Gaussin käyrän huipun paikasta. Tummennettuna on korkein piikki. Co₃O₄:n spektrin derivaatan maksimit ovat lähes samankorkuisia, joten ei ole mielekäästä valita jyrkintä käännepistettä. Luvussa 2.9 esiteltiin eri tapoja 4.3 hyödyntää käännepistemetelmää ja todettiin, että kirjallisuudessa on käytetty yleisesti joko ensimmäistä maksimia tai korkeinta maksimia.

Taulukko 4.2: Derivaatan maksimien paikat.

Näyte	1. piikki	2. piikki	3. piikki
Co	7709,0(2)	7717,4(2)	-
CoO	7717,5(2)	7720,6(2)	-
Co ₃ O ₄	7718,0(2)	7721,5(2)	7726,9(2)
Co ₂ O ₃	7717,8(2)	7721,5(2)	7726,9(2)
LiCoO ₂	7717,8(2)	7725,6(2)	-

Reunan paikat eri määrittämenetelmillä on merkitty spektreihin kuvassa 4.4. Vihreät kolmiot vastaavat puolivälikorkeusmenetelmällä määritettyjä reunan paikkoja. Violetit neliöt vastaavat keskiarvoa energioista, joilla absorptiokerroin saavuttaa 20% ja 80% maksimistaan. Punaiset tähdet vastaavat jyrkintä käännepestettä ja siniset tähdet ensimmäistä käännepestettä. Koboltilla ensimmäinen käännepestä on jyrkin ja se on merkitty violetilla tähdellä. Co₃O₄:lle ei ole määritetty jyrkintä käännepestettä.



Kuva 4.4: Reunan läheinen alue. Punaisilla tähdillä on merkitty spektrien jyrkimvät käännepestet. Co₃O₄:n jyrkintä käännepestettä ei ole merkitty, koska sen arvioiminen spektrin derivaatasta on epätarkkaa. Sinisillä tähdillä on merkitty spektrien ensimmäiset käännepestet. Ainoastaan koboltilla jyrkin ja ensimmäinen käännepestä ovat samat, joten kyseinen piste on merkitty violetilla tähdellä. Vihreillä kolmioilla on merkitty puolivälikorkeusmenetelmällä saadut reunan paikat ja violeteilla neliöillä keskiarvot energioista, joilla absorptiokerroin saavuttaa 20% ja 80% maksimistaan.

Kirjallisuudessa Co_3O_4 :n ensimmäisen derivaatan piikit on havaittu kohdissa 7717 eV, 7722 eV ja 7727 eV (Yildirim and Riesen, 2013) (Moen et al., 1997b). Arvot vastaavat kohtuullisella tarkkuudella saatuja arvoja 7718,0 eV, 7721,5 eV ja 7726,9 eV. Myös Kazakin havaitsemat korkeimmat piikit CoO :lle (7720 eV) ja Co_2O_3 :lle (7727 eV) vastaavat hyvin taulukossa esitettyjä (Kazak et al., 2015). L. Maugerin mukaan LiCoO_2 :n ensimmäinen siirtymä jatkumoon tapahtuu derivaatan toisessa maksimissa, joka on tummennettuna taulukossa 4.2 (Maugeri et al., 2012). Kuvassa 4.4 spektreihin on merkitty tähdillä käännepestet. Punaisilla tähdillä on merkitty spektrien jyrkimmät käännepestet. Co_3O_4 :n jyrkintä käännepestettä ei ole merkitty, koska sen arvioiminen spektrin derivaatasta on epätarkkaa. Sinisillä tähdillä on merkitty spektrien ensimmäiset käännepestet. Ainoastaan koboltilla jyrkin ja ensimmäinen käännepestet ovat samat, joten kyseinen piste on merkitty violetilla tähdellä.

Ensimmäisen derivaatan maksimit vastaavat spektrin käännepestetä ja maksimin korkeus käännepesteen jyrkkyyttä. Jos mittausten resoluutio ei ole riittävä, käännepesteen jyrkkyys ei tallennu spektriin ja se vääristää käännepestemenetelmällä saatuja tuloksia. Esimerkiksi B. Yildirimin artikkelissa Co_3O_4 :n kolmas derivaatan maksimi on korkein (Yildirim and Riesen, 2013). Kuvasta 4.3 nähdään, että tässä tutkimuksessa Co_3O_4 :n derivaatan maksimien korkeuksissa ei ole suurta eroa.

Gaussin käyrän sovituksessa valittiin silmämääräisesti parhaiten sopivat sovituspametrit. Tässä epätarkkuus oli ainakin 0,1 eV, sillä useampikin eri sovitus näytti osuvan hyvin ja näillä piikin paikka vaihteli parilla elektronivoltin kymmenyksellä. Vaikka menetelmä hyödynsi pienimmän neliösumman metodia, vaihtelua syntyi riippuen siitä, mitkä mittapistet valittiin mukaan sovitukseseen. On syytä huomioda, että myös kirjallisuudessa, reunan paikkoja on esitetty vain yhden elektronivoltin tarkkuudella (Kazak et al., 2015), (Yildirim and Riesen, 2013), (Moen et al., 1997b). Käännepestemenetelmässä laitteiston kyky erottaa kaksi lähellä toisiaan olevaa reunan muotoa on merkittävä.

4.4 Reunan paikan riippuvuus hapetustilasta

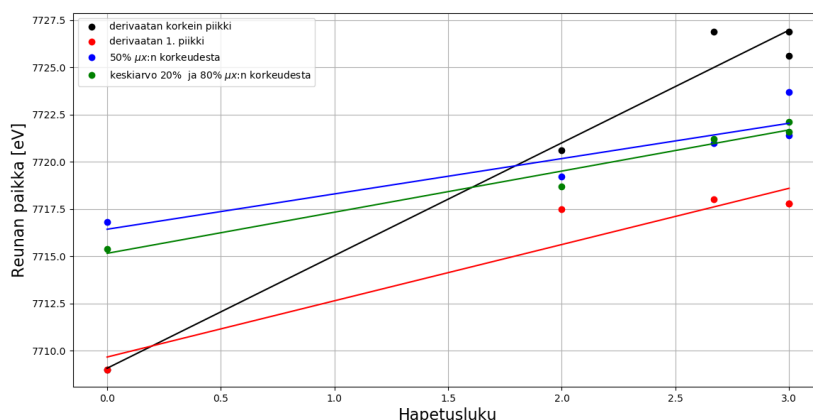
Kuvassa 4.5 on esitetty mitatut reunan energiat eri tavoilla määritettynä ja tunnetut hapetustilat. Jokaisen määrittystavan pisteisiin on sovitettu suorat, jotta havaittaisiin mahdollinen lineaarinen yhteys hapetustilan ja reunan paikan välillä. Suorien yhtälöt ja niiden kulmakerrointen epätarkkuudet on esitetty taulukossa 4.3. Kulmakertoimen tarkkuus on määritetty pienimmän neliösumman menetelmästä. Jyrkimmän käännepestemenetelmän tuloksiin sovitettu suora antaa pienimmän epätarkkuuden. Kyseistä menetelmää käytetäänkin kirjallisuudessa nykyisin hyvin usein. Jyrkimmän käännepesteen menetelmä antaa eniten muista menetelmistä poikkeavan suoran kulmakertoimen 5,96. Kulmakerroin on kaksin- tai kolminkertainen muihin menetelmiin verrattuna. Suuri kulmakerroin ja

pieni epätarkkuus kertovat menetelmän suuremmasta herkkydestä.

Lähes samalla tarkkuudella, 10,2%, saatiin sovitettua suora hapetustilan ja menetelmällä, jossa käytettiin $\mu_{20\%}$ ja $\mu_{80\%}$ vastaavia kohtia, saatujen reunan energioiden välille. Kulmakerroin oli kuitenkin vain 2,18, joten menetelmän herkkyys ei ole yhtä hyvä. Lopuilla menetelmillä sovituksen tarkkuus oli noin 20%. Tämän tutkimuksen perusteella voidaan sanoa, että jyrkimmän käännepisteen menetelmä on sopivin.

Taulukko 4.3: Kulmakertoimet

Metodi	Suoran yhtälö	Kulmakertoimen tarkkuus	Kulmakertoimen tarkkuus (%)
Korkein piikki	$y=5,96x+7709$	0,54	9,1%
Ensimmäinen piikki	$y=2,98x+7710$	0,53	17,9%
Puolivälikorkeus	$y=1,87x+7716$	0,48	25,7%
20% & 80% metodi	$y=2,18x+7715$	0,22	10,2%



Kuva 4.5: Eri menetelmillä määritetyt reunan paikat hapetustilan funktiona ja sovitussuorat.

5. Johtopäätökset

Absorptioreunan paikan määrittämisessä XANES-spektristä havaitaan edelleen eroja eri lähteissä. Yhtä ja ainoaa tapaa ei ole yleistynyt. Reunan paikan muutosta tutkitun alkuaineen hapetustilan funktiona hyödynnetään kuitenkin yleisesti. Useissa tutkimuksissa reunan energian on havaittu kasvavan lineaarisesti hapetustilan funktiona. Työn tarkoituksena oli vertailla eri menetelmiä ja tutkia, onko jokin yleisesti käytetyistä menetelmistä muita sopivampi.

Työssä määritettiin neljällä eri menetelmällä absorptioreunan paikka koboltin, CoO:n , $\text{Co}_2\text{O}_3\text{:n}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{:n}$ ja $\text{LiCoO}_2\text{:n}$ XANES-spektreistä. Ensimmäisessä menetelmässä määritettiin absorptioreunan puolivälikorkeus ja toisessa menetelmässä keskiarvo niistä energian arvoista, joilla absorptioreunan korkeus saavuttaa 20% ja 80% maksimiabsorptiosta. Kolmannessa ja neljännessä menetelmässä laskettiin XANES-spektrin ensimmäinen derivaatta. Kolmannessa menetelmässä määritettiin reunan paikka derivaatan ensimmäisestä, lokaalista maksimista ja neljännessä menetelmässä korkeimmasta eli globaalista maksimista. Ensimmäinen maksimi vastasi siis spektrikäyrän ensimmäistä käännepistettä ja korkein maksimi jyrkintä käännepistettä. Saadut reunan paikat esitettiin tunnettujen hapetustilojen funktiona ja jokaisen menetelmän tuloksiin sovitettiin suorat. Pienin epätarkkuus sovitussuoran kulmakertoimelle saavutettiin, kun reunan paikat oli määritetty jyrkimmän käännepisteen menetelmällä eli etsimällä derivaatan korkein maksimi. Kulmakerroin oli 5,96 ja se tunnetaan 9,1% tarkkuudella.

Jyrkimmän käännepisteen menetelmällä määritetyt reunan energiat sovittuivat parhaiten suoralle hapetustilan funktiona. Tulos eli sovitetun suoran kulmakerroin oli tällä menetelmällä selvästi muista poikkeava, sillä kulmakerroin oli kaksin- tai kolminkertainen muihin verrattuna. Tämän voidaan päätellä merkitsevän suurinta herkkyyttä. Eri reunan paikan määrittämenetelmillä saatiin eri tulokset, kun tutkittiin yhteyttä reunan paikan ja hapetustilan välillä. Useissa lähdemateriaaleissa painotetaan, että on valittava yksi tapa ja käytettävä sitä systemaattisesti.

Mittauspisteitä eli tässä tapauksessa näytteitä on liian vähän, jotta voitaisiin varmistua lineaarisen riippuvuuden olemassaolosta. Jos lineaarinen riippuvuus saataisiin varmistettua, voitaisiin tätä hyödyntää litiumioniakututkimuksessa. Tällöin akun latausasteen ja absorptioreunan paikan välille saataisiin yhteys. Työn perusteella voi kuitenkin olla

mahdollista, että vain samankaltaisten reunan muotojen siirtymiä voi seurata ja kannattaakin valita jokin tietty reunan muoto, jonka siirtymää tarkastelee. Reunan erilaiset profiilit voivat vääristää tuloksia. Jos absorptioreunan muodon tulee vertailussa olla samanlainen, saadaan akkua ladataessa selville vain suhteellinen muutos hapetustilassa muihin latausasteisiin verrattuna. Jatkotutkimukseksi ehdotan useamman näytteen mittaamista, jotta lineaarinen riippuvuus varmistuisi.

Kirjallisuutta

- Advanced Energy Technology Group, University of California San Diego (2017). Photon interaction coefficients of the elements. <http://aries.ucsd.edu/LIB/PROPS/PHOTON/z27.gif>. Viitattu: 01.01.2020.
- Bécares, V. and Blázquez, J. (2012). Detector dead time determination and optimal counting rate for a detector near a spallation source or a subcritical multiplying system. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2012.
- Bunker, G. (2010). *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press.
- Cramer, S. P. and Hodgson, K. O. (2007). *X-Ray Absorption Spectroscopy: A New Structural Method and Its Applications to Bioinorganic Chemistry*, pages 1–39. John Wiley & Sons, Ltd.
- Gaur, A., Shrivastava, B., and Nigam, H. (2013). X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy - a review. *Proceedings of Indian National Science Academy*, 79:921–966.
- Goodenough, J. B. and Park, K.-S. (2013). The li-ion rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4):1167–1176. PMID: 23294028.
- Hämäläinen, K., Hastings, J. B., Siddons, D. P., and Berman, L. (1993). X-ray absorption spectroscopy beyond the core-hole lifetime. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(S2):170.
- Henderson, G., De Groot, F., and Moulton, B. (2014). X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78:75–138.
- Honkanen, A.-P., Ollikkala, S., Ahopelto, T., Kallio, A.-J., Blomberg, M., and Huotari, S. (2019). Johann-type laboratory-scale x-ray absorption spectrometer with versatile detection modes. *Review of Scientific Instruments*, 90(3):033107.
- Jiang, T. and Ellis, D. E. (1996). X-ray absorption near edge structures in cobalt oxides. *Journal of Materials Research*, 11(9):2242–2256.

- Kazak, N. V., Platunov, M. S., Knyazev, Y. V., Ivanova, N. B., Zubavichus, Y. V., Veligzhanin, A. A., Vasiliev, A. D., Bezmaternykh, L. N., Bayukov, O. A., Arauzo, A., Bartolomé, J., Lamonova, K. V., and Ovchinnikov, S. G. (2015). Crystal and local atomic structure of MgFeBO_4 , $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{FeBO}_4$ and CoFeBO_4 : Effects of Co substitution. *physica status solidi (b)*, 252(10):2245–2258.
- Knoll, G. (2000). *Radiation Detection and Measurement*. Wiley.
- Liang, X., Zhong, Y.-H., Zhu, S., He, H., Yuan, P., Zhu, J.-x., and Jiang, Z. (2013). The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure $\text{Fe}_3\text{-xMxO}_4$ ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Co and Ni}$) and their influence on thermal stability: An XANES and TG-DSC investigation. *Solid State Sciences*, 15:115–122.
- Maugeri, L., Iadecola, A., Joseph, B., Simonelli, L., Olivi, L., Okubo, M., Honma, I., Wadati, H., Mizokawa, T., and Saini, N. L. (2012). Local structure of LiCoO_2 nanoparticles studied by Co K-edge x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(33):335305.
- Moen, A., Nicholson, D. G., Clausen, B. S., Hansen, P. L., Molenbroek, A., and Steffensen, G. (1997a). X-ray absorption spectroscopic studies at the cobalt K-edge on a reduced Al_2O_3 -supported rhenium-promoted cobalt Fischer-Tropsch catalyst. *Chemistry of Materials*, 9(5):1241–1247.
- Moen, A., Nicholson, D. G., Rnning, M., Lamble, G. M., Lee, J.-F., and Emerich, H. (1997b). X-ray absorption spectroscopic study at the cobalt K-edge on the calcination and reduction of the microporous cobalt silicoaluminophosphate catalyst CoSAPO-34 . *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93:4071–4077.
- Newville, M. (2004). Fundamentals of XAFS. *Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago (USA)*[<http://xafs.org>], 78.
- Nowack, L., Grolimund, D., Samson, V., Marone, F., and Wood, V. (2016). Rapid mapping of lithiation dynamics in transition metal oxide particles with operando x-ray absorption spectroscopy. *Scientific Reports*, 6:21479.
- Online Dictionary of Crystallography (2017). Online dictionary of crystallography: Absorption threshold. http://reference.iucr.org/dictionary/Absorption_threshold. Viitattu: 17.09.2019.
- Penner-Hahn, J. E. (2005). *X-ray Absorption Spectroscopy*. American Cancer Society.
- Thompson, A. (2001). *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California.

- Tromp, M., Moulin, J., Reid, G., and Evans, J. (2007). Cr K-edge XANES spectroscopy: Ligand and oxidation state dependence - What is oxidation state? *AIP Conference Proceedings*, 882.
- Wegeberg, C., Frankær, C. G., and McKenzie, C. J. (2016). Reduction of hypervalent iodine by coordination to iron(III) and the crystal structures of PhIO and PhIO₂. *Dalton Trans.*, 45:17714–17722.
- Wong, J., Lytle, F. W., Messmer, R. P., and Maylotte, D. H. (1984). K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Phys. Rev. B*, 30:5596–5610.
- Yildirim, B. and Riesen, H. (2013). Coordination and oxidation state analysis of cobalt in nanocrystalline LiGa₅O₈ by x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*, 430:012011.

A. Liitteet

Mittauksissa käytetty SPEC-ohjelman makro:

```
set_detx_offset 0
plotselect mu

#90 eV below pre-edge, 180 eV above

while (1) {
set_detx_offset 0
ascan energy 7.629 7.698 158 5 #background 80 eV
ascan energy 7.699 7.799 500 5 #main edge, -10 to +90 eV from preedge
ascan energy 7.800 7.889 178 5 #post edge, 89 eV

set_detx_offset 10
ascan energy 7.619 7.889 50 2
set_detx_offset -10
ascan energy 7.619 7.889 50 2
set_detx_offset 0

do_sleep(10);
}
```